

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE
ELÉTRONS E PÓSITRONS POR
MOLÉCULAS CÍCLICAS

CURITIBA
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS POR MOLÉCULAS CÍCLICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio H. F. Bettega

CURITIBA
2017

B238

Barbosa, Alessandra de Souza
Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas cíclicas /
Alessandra de Souza Barbosa. – Curitiba, 2017 .
217 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa
de Pós-Graduação em Física, 2017 .

Orientador: Márcio H. F. Bettega.

1. Elétrons. 2. Pósitrons. 3. Espalhamento elástico. 3. Método multicanal
de Schwinger. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio H. F.
III. Título.

CDD: 539



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA** intitulada: **Espalhamento Elástico de Elétrons e Pósitrons por Moléculas Cíclicas**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 04 de Agosto de 2017.


MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


JOSÉ RACHID MOHALLEM

Avaliador Externo (UFMG)



RICARDO LUIZ VIANA

Avaliador Interno (UFPR)


EDUARDO CHAVES MONTENEGRO

Avaliador Externo (UFRJ)


SÉRGIO D'ALMEIDA SANCHEZ

Avaliador Interno (UFPR)

à minha mãe e ao meu avô.

Agradecimentos

- À minha mãe Angela, pela inspiração e apoio constantes. Obrigada por ter acreditado em mim mesmo quando eu não acreditei. Não posso deixar de agradecer às minhas irmãs Aline e Altina, pelo apoio e paciência. E, finalmente, agradeço ao meu avô, que mesmo sem saber o que se passa por aqui e sem nunca ter colocados os pés em uma escola, sempre me apoiou. Muito obrigada! Sem o apoio de vocês seria muito mais difícil chegar até aqui.

- Há um frase famosa, atribuída a Newton, que diz “se cheguei até aqui foi porque me apoiei sobre ombros de gigantes”. Nesse mesmo contexto, gostaria de expressar minha gratidão ao Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettiga (O Profe Soberano, O Altíssimo, ou Poderoso Chefão) por ter me trazido nos ombros até aqui. Muito obrigada pela orientação e paciência nesses anos.

- aos professores Eduardo Montenegro, José Rachid, Ricardo Viana e Sergio Sanchez pelas correções/sugestões durante a defesa de tese; e aos professores Sergio Sanchez, Rodrigo Mossanek e Marcus Beims pelas correções/sugestões durante a pré-defesa de tese.

- aos colegas e aos professores do grupo de Física Atômica e Molecular, dentre os quais cito o Diego, parceiro das aventuras do doutorado, e as meninas Giseli Maria e Letícia, minhas primeiras cobaias (digo, “alunas”), com as quais mais aprendi do que ensinei. Agradeço também à Fernanda (e ao Eduardo), e aos professores Sergio e Thiago, pelas valiosas conversas e discussões envolvendo espalhamento (ou não).

- ao doutor Filipe Ferreira da Silva e ao Professor Doutor Paulo Limão-Vieira, pela supervisão durante o período do doutorado sanduíche, na Universidade Nova de Lisboa, em Portugal. Em especial, agradeço ao Professor Paulo pelas oportunidades oferecidas e pela recepção dentro e fora do laboratório.

- aos amigos feitos em Portugal que transformaram meu exílio em uma estadia extremamente agradável e valiosa. Em especial, agradeço ao Guilherme que tão bem me recebeu e me ensinou a lidar com o equipamento, e à Mónica (Moniquita), sempre querida e amável e que fez meu final de ano muito mais feliz e agradável. Não posso deixar de agradecer às meninas Filipa, Telma (e a pequena Maria) e Alexandra, e aos meninos João, André, Tiago, e senhor Afonso. Também quero expressar minha gratidão à família Mendes (Mónica) e à família Pires (Filipa) por terem me recebido e acolhido em suas casas.

- aos colegas da pós-graduação pelo bom convívio nesses anos.

- aos professores da Física-UFPR que tive durante a graduação e a pós-graduação.

Em especial, agradeço ao professor José Freire pelas suas aulas sempre inspiradoras.

- à professora Camilla (Camillinda e Fofa) pela ajuda (e paciência) valiosa nos últimos tempos.

- ao programa de pós-graduação em Física da UFPR e à secretaria Gislaine, sempre solicita a todas as nossas necessidades.

- ao Professor Doutor Carlos Carvalho pelo suporte computacional.

- ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional.

- à CAPES pelo (pouco) dinheirinho.

Resumo

Neste trabalho são apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas cíclicas, empregando o método multicanal de Schwinger (SMC) e seções de choque diferenciais obtidas experimentalmente para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno. Os dados experimentais foram obtidos no espectrômetro de perda de energia de elétrons de alta resolução disponível no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LCAM) da Universidade Nova de Lisboa, durante período de estágio doutoral. Seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por benzeno, ciclohexano, oxano (tetraidropirano), 1,4-dioxano, prolina e pirrolidina são apresentadas e comparadas a dados disponíveis na literatura. Quanto ao espalhamento de pósitrons, foram estudadas as colisões elásticas de pósitrons por pirimidina, benzeno e tetraidrofurano, cujos resultados foram comparados a dados disponíveis na literatura. As seções de choque do benzeno e da pirimidina também foram comparadas entre elas em busca de diferenças ou similaridades oriundas da substituição de dois grupos CH do benzeno por dois átomos de nitrogênio para formar a pirimidina. Além disso, também foram realizados estudos sistemáticos da descrição dos efeitos de polarização para duas moléculas apolares, aleno e silano, que foram escolhidas devida a disponibilidade de dados experimentais e ao tamanho reduzido das moléculas. A descrição dos efeitos de polarização é discutida com respeito aos fenômenos físicos presentes no espalhamento de pósitrons por moléculas, como o estado virtual e o mínimo de Ramsauer-Townsend.

Palavras-chave: elétrons, pósitrons, espalhamento elástico, método multicanal de Schwinger

Abstract

In this work cross sections for electron and positron elastic scattering by cyclic molecules, calculated employing the Schwinger multichannel method, and experimental differential cross sections for electron scattering by chlorobenzene are presented. The experimental data were obtained in the high resolution electron energy loss spectrometer available in the atomic and molecular collisions lab at the New University of Lisbon, during the visitor PhD student program. Cross sections for elastic electron scattering by benzene, cyclohexane, oxane (tetrahydropyran), 1,4-dioxane, proline and pyrrolidine are presented and compared with available data in the literature. Regarding the positron scattering, calculated cross sections for the elastic scattering of positrons by pyrimidine, benzene and tetrahydrofuran are presented and compared with available data from literature and a really quite encouraging agreement is found. The calculated cross sections of pyrimidine and benzene were also compared in order to look for differences or similarities arising from the replacement of two CH groups from benzene by nitrogen atoms in pyrimidine. It is also presented a systematic study accounting for the polarization effects for two small molecules, allene and silane. Both molecules were chosen due the availability of experimental data and the absence of dipole moment. The description of the polarization effects is discussed concerning the physical phenomena present in the positron scattering by molecules, as the virtual state and the Ramsauer-Townsend minimum.

Keywords: electron, positron, elastic scattering, Schwinger multichannel method

Lista de Figuras

1.1	Representação pictórica de uma ressonância e possíveis desdobramentos	3
1.2	Representação esquemática do benzeno e do clorobenzeno.	6
1.3	Representação esquemática das moléculas ciclohexano, oxano e 1,4-dioxano.	7
1.4	Representação esquemática das moléculas prolina e pirrolidina	8
1.5	Representação pictórica de um segmento do DNA	10
2.1	Representação de um processo de colisão	13
2.2	As coordenadas usadas na equação (2.3)	15
2.3	Representação pictórica para condição assintótica do espalhamento	16
2.4	Espalhamento elástico por esfera rígida	32
2.5	Ângulos usados na mudança de referencial	34
2.6	Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias	36
2.7	Potencial típico capaz de suportar uma ressonância de forma	37
3.1	Estrutura geométrica da molécula clorobenzeno	41
3.2	Vista externa do EPEE disponível no LCAM	44
3.3	Vista interna do EPEE disponível no LCAM	44
3.4	Diagrama do EPEE disponível no LCAM	45
3.5	Espectro típico	47
3.6	Exemplo de gráfico de SCD obtida experimentalmente	47
3.7	SCI para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno	52

3.8	Decomposição da SCI para o clorobenzeno	54
3.9	SCD teórica e experimental para o clorobenzeno para energias 8 e 10 eV .	57
3.10	SCD teórica e experimental para o clorobenzeno para energias 20, 30 e 50 eV	57
4.1	Estrutura geométrica da molécula benzeno	61
4.2	Representação gráfica dos MVOs usados no cálculo para o benzeno	63
4.3	SCI para o benzeno	64
4.4	Decomposição da SCI para o benzeno	66
4.5	Seção de choque calculada para a simetria ressonante A_u	68
4.6	SC e autofase para $l = 0$ para o benzeno	68
4.7	SCD para o benzeno	72
4.8	Estrutura geométrica das moléculas ciclohexano, oxano e 1,4-dioxano . . .	74
4.9	Representação esquemática do benzeno, pirazina e 1,4-dioxano.	75
4.10	SCI para o 1,4-dioxano	77
4.11	Decomposição da SCI para o 1,4-dioxano	77
4.12	SC e autofase para $l=0$ para o 1,4-dioxano	79
4.13	SCD para o 1,4-dioxano	80
4.14	SCD para o 1,4-dioxano	80
4.15	Comparação das SCDs do 1,4-dioxano com as do benzeno e pirazina. . . .	81
4.16	SCI calculada para o espalhamento de elétrons por ciclohexano	84
4.17	Decomposição da SCI para o ciclohexano	84
4.18	SC e autofase para $l=0$ para o ciclohexano	86
4.19	SCD para o ciclohexano	87
4.20	SCD para o ciclohexano	87
4.21	SCI para o oxano	90
4.22	Decomposição da SCI para o espalhamento de elétrons por oxano.	90
4.23	SCD para o oxano	92

4.24	Estrutura geométrica das moléculas prolina e pirrolidina	93
4.25	SCI e SCTM calculadas para a prolina e pirrolidina.	96
4.26	Decomposição por simetria da SCI da pirrolidina.	100
4.27	SCDs calculadas para a prolina e pirrolidina.	100
5.1	Representação esquemática das moléculas benzeno e pirimidina.	103
5.2	SCI para o espalhamento de pósitrons por pirimidina	106
5.3	SCDs para o espalhamento de pósitrons por pirimidina	108
5.4	SCI para o espalhamento de pósitrons por benzeno	111
5.5	Decomposição por simetria da SCI para o espalhamento de pósitrons por benzeno	113
5.6	SC e autofase para a onda-s para o espalhamento de pósitrons por benzeno	114
5.7	SCDs para o espalhamento de pósitrons por benzeno	116
5.8	Seções de choque para o espalhamento de pósitrons por tetraidrofurano . .	118
5.9	SCDs para o espalhamento de pósitrons por tetraidrofurano	120
6.1	Estrutura geométrica da molécula aleno	124
6.2	SCI para o espalhamento de pósitrons por aleno	127
6.3	SCT experimental para o espalhamento de pósitrons por ciclohexano . . .	129
6.4	SC e autofase para $l = 0$ para o espalhamento de pósitrons por aleno . . .	130
6.5	Aleno e centros extras	132
6.6	Seção de choque para a simetria A_1 para o espalhamento de pósitrons por aleno	135
6.7	SC e autofase para onda-s para o espalhamento de pósitrons por aleno . .	136
6.8	Decomposição da SCI para o espalhamento de pósitrons por aleno	140
6.9	SCD para o espalhamento de pósitrons por aleno.	140
6.10	SCI para o espalhamento de pósitrons por aleno calculadas nas aproxima- ções EP-1, EP-4 e EP-7.	141

6.11	Estrutura geométrica da molécula silano (SiH_4)	143
6.12	SCI para o espalhamento de pósitrons por SiH_4	145
6.13	Representação gráfica da molécula silano com os centros extras empregados nos cálculos	146
6.14	Comparação de diferentes cálculos da SCI para o espalhamento de pósitrons por SiH_4	148
6.15	Decomposição da SC calculada para o espalhamento de pósitrons por SiH_4	150
6.16	SC calculada para a simetria A_1 e autofase para a onda-s para espalhamento de pósitrons por SiH_4	151
6.17	SCD calculada para o espalhamento de pósitrons por SiH_4	153
A.1	Dependência angular do quadrado dos polinômios de Legendre	193
B.1	Estrutura geométrica da molécula pentano	194
B.2	SCI para o espalhamento de elétrons por pentano	197
B.3	Decomposição da SCI para o pentano	197
B.4	SCD para o pentano	199
B.5	SCD para o pentano	199
B.6	Decomposição em ondas parciais da SCI do pentano	200

Lista de Tabelas

3.1	Expoentes usados nas gaussianas do C e do Cl	49
3.2	Expoentes e coeficientes das gaussianas do H	49
3.3	SCDs experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno . .	58
4.1	Posição calculada para a primeira ressonância π^* do benzeno	69
4.2	Expoentes usados nas gaussianas do do O	76
4.3	Expoentes das gaussianas do nitrogênio	94
4.4	l_{SMC} empregados nos cálculos da prolina e pirrolidina	95
6.1	Expoentes e coeficientes das gaussianas-cartesianas usadas no H	132
6.2	Expoentes e coeficientes das gaussianas-cartesianas usadas no C	133
6.3	Detalhes dos cálculos realizados para o aleno	135
6.4	Posição do mínimo de RT para os cálculos EP-1 a EP-7	137
6.5	Detalhes dos cálculos realizados para o silano	147
6.6	Posições do mínimo de Ramsauer-Townsend, R-T (in eV), e comprimento de espalhamento, α (em unidades de a_0), para cada cálculo apresentado neste trabalho rotulados de EP 1 a EP 7.	152
A.1	Tabela com o tipo da função gaussianas cartesianas	184
B.1	Expoentes das gaussianas cartesianas para o C	196

Sumário

1	Introdução	1
2	Teoria	12
2.1	Introdução	12
2.2	O Espalhamento por um Potencial	14
2.2.1	O Princípio Variacional de Schwinger	18
2.3	O Método Multicanal de Schwinger	20
2.3.1	O método SMC para o espalhamento de elétrons	23
2.3.2	Os Pseudopotenciais	26
2.3.3	O método SMC para o espalhamento de pósitrons	28
2.3.4	Os Orbitais Virtuais Melhorados (IVOs) e os Orbitais Virtuais Mo- dificados (MVOs).	29
2.3.5	O Potencial de Dipolo	30
2.3.6	A amplitude de espalhamento no referencial do laboratório	32
2.4	Ressonância, estado virtual e mínimo de Ramsauer-Townsend	35
3	Resultados teóricos e experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno	40
3.1	O espectrômetro de perda de energia de elétrons - EPEE	42
3.1.1	O espectro coletado e a obtenção dos dados experimentais	45

3.2	Detalhes do cálculo	48
3.3	Resultados	51
3.4	Resumo e conclusões	58
4	Resultados - Espalhamento de elétrons	60
4.1	Espalhamento de elétrons por benzeno	60
4.2	Espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano, ciclohexano e oxano	73
4.2.1	Espalhamento de elétrons por 1,4-Dioxano	75
4.2.2	Espalhamento de elétrons por ciclohexano	82
4.2.3	Espalhamento de elétrons por oxano	88
4.3	Espalhamento de elétrons por prolina e pirrolidina	92
5	Resultados - Espalhamento de pósitrons	102
5.1	Espalhamento de pósitrons por pirimidina	103
5.2	Espalhamento de pósitrons por benzeno	109
5.3	Espalhamento de pósitrons por tetraidrofurano	116
5.4	Resumo e conclusões	119
6	Resultados - Espalhamento de pósitrons por pequenas moléculas apo-	
	lares	123
6.1	Espalhamento de pósitrons por moléculas de aleno	124
6.2	Espalhamento de pósitrons por silano	143
7	Considerações Finais	154
7.1	Conclusões	154
7.2	Publicações Científicas	160
	Referências Bibliográficas	163

A	Complementação ao capítulo de teoria	179
A.1	Descrição do alvo - O Método Hatree-Fock	179
A.2	O operador $A^{(+)}$ no método multicanal de Schwinger	185
A.3	Método das Ondas Parciais	190
A.3.1	Os padrões de onda nas seções de choque diferenciais	193
B	Espalhamento de elétrons por pentano	194

Capítulo 1

Introdução

O estudo de colisões de elétrons e pósitrons por moléculas é de interesse em diversas áreas, que vai desde o interesse acadêmico, procurando melhorar métodos e descrição das interações, a aplicações práticas, como as áreas tecnológica e biológica, no caso de espalhamento de elétrons e a área médica, no caso do espalhamento de pósitrons.

Na área tecnológica, no caso de espalhamento de elétrons, o interesse é devido aos chamados plasmas de processamento, ou plasmas frios, que são utilizados na fabricação de dispositivos microeletrônicos. Eles são usados para modificar as propriedades de superfícies e materiais a partir de processos de deposição de camadas, processos de remoção de materiais ou limpeza de superfícies [1]. Dado o crescente interesse em novos materiais com as mais diferentes propriedades, é preciso estudar e modelar esses plasmas de processamento e, para isso, são usados os dados obtidos na colisão de elétrons por moléculas como dados de entrada [1–3]. Assim, muito do desenvolvimento na área de espalhamento de elétrons por moléculas foi devido à crescente demanda de conhecimento da interação de elétrons com moléculas de interesse tecnológico.

Já na área biológica, busca-se a compreensão dos mecanismos causadores de danos pela interação da radiação com células. Sabe-se que dessa interação, um dos produtos mais abundantes são elétrons de baixa energia e que esses podem ser causadores de parte

desses danos. A fim de investigar a interação de elétrons de baixa energia com o DNA, no ano 2000, Boudaïffa e co-autores [4] irradiaram moléculas de DNA bacteriano com elétrons de baixa energia e notaram a quebra de simples fita e dupla fita de DNA. Posteriormente, foi mostrado que essas quebras são iniciadas pelo aprisionamento do elétron do contínuo em algum componente do DNA [5], sendo independente da sua estrutura. Uma vez tendo sido o elétron do contínuo capturado, este componente pode ser levado à dissociação. Também já foi observado que os danos causados em energias tipicamente menores que 4 eV são devidos à formação de ressonâncias de forma¹ [6]. Assim, um dos alicerces para a compreensão dos danos provocados ao DNA por elétrons de baixas energias é a correta caracterização dessas ressonâncias. Nesse intuito, tanto grupos teóricos quanto experimentais têm feito grande esforço para preencher as possíveis lacunas existentes na física de interação de elétrons de baixas energias com moléculas de interesse biológico. Por exemplo, busca-se compreender processos de dissociação e formação de ressonâncias em sistemas que podem estar diretamente relacionados ao DNA, como suas bases [6–12], bem como sistemas precursores [13–17] ou que apresentem alguma semelhança [18–21]. Ainda, existem trabalhos que têm como objetivo compreender como a formação de ressonâncias em sistemas de interesse biológico é afetada pelo meio. Assim estuda-se, por exemplo, como a presença de água e/ou ligações de hidrogênio podem afetar a posição de uma ressonância [22–25].

Em uma ressonância, o elétron do contínuo é aprisionado na região da molécula alvo por um tempo de vida finito que é maior que o tempo típico de passagem do elétron pela molécula². Esse aprisionamento pode estar associado ao estado fundamental da molécula ou a um estado excitado. Quando o elétron do contínuo é aprisionado ao estado fundamental da molécula, a ressonância é chamada de ressonância de forma, pois o elétron

¹uma ressonância de forma ocorre quando o elétron é aprisionado ao estado fundamental da molécula alvo, devido a forma do potencial de interação elétron-molécula.

²tipicamente, o tempo de vida de uma ressonância é da ordem de 10^{-10} a 10^{-15} s [26], enquanto o tempo típico de passagem do elétron pela molécula é da ordem de 10^{-16} a 10^{-17} s, para energias de incidência entre 1 e 30 eV [27].

é aprisionado devido à forma do potencial de interação elétron-molécula. Pictoricamente, entende-se que durante uma ressonância de forma o elétron passa a ocupar algum orbital vazio da molécula alvo. Se o orbital ocupado for um orbital π^* , diz-se que a ressonância de forma é de natureza π^* . Se o orbital ocupado for σ^* , tem-se, então, uma ressonância σ^* . Na figura 1.1 é mostrada uma representação pictórica do processo de ressonância e seus possíveis desdobramentos. Se as energias final e inicial do elétron do contínuo forem

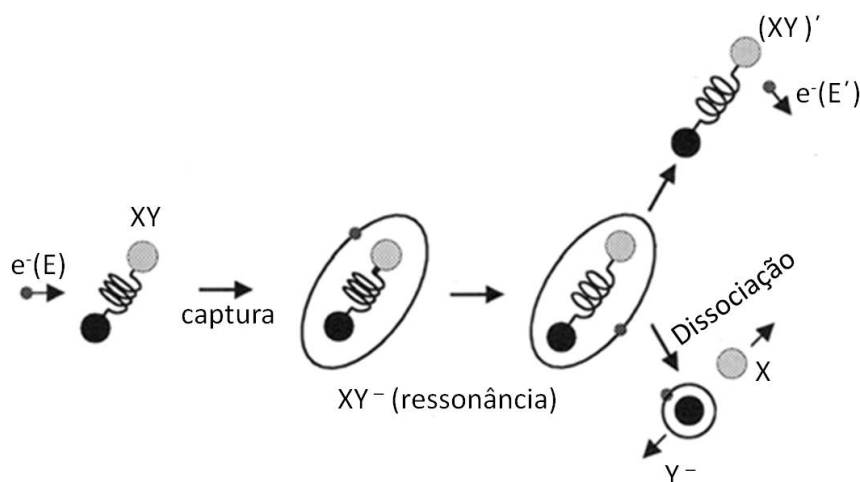


Figura 1.1: Representação pictórica de uma ressonância e possíveis desdobramentos. Se as energias final e inicial do elétron (e^-) do contínuo forem iguais, e os estados final e inicial da molécula forem iguais, tem-se o espalhamento elástico. No caso do estado final do alvo ser diferente do estado inicial, tem-se uma excitação do alvo. Ainda, a partir da ressonância pode ocorrer uma dissociação, resultando em um fragmento neutro (X) e um ânion (Y^-). Adaptado da referência [28]

iguais e os estados inicial e final da molécula alvo forem os mesmos, o espalhamento é dito elástico. Caso os estados do alvo sejam diferentes, tem-se uma excitação do alvo e, portanto, um espalhamento inelástico. Há ainda, a possibilidade da ressonância dar origem a uma dissociação da molécula alvo, como representado na figura pela ruptura do composto XY. O leitor deve notar que, embora o estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas restrinja a molécula alvo a voltar sempre para o estado inicial (fundamental), ele é capaz de descrever as ressonâncias de forma que, como comentado

anteriormente, são responsáveis pelos danos causados ao material genético na região de baixas energias (tipicamente menores que 4 eV).

O pósitron, a antipartícula do elétron, foi a primeira partícula de antimatéria descoberta. Foi previsto teoricamente por Paul Dirac [29] e, detectado experimentalmente por Carl Anderson [30], que foi laureado, em 1936, com o prêmio Nobel por esta descoberta. Os pósitrons são o tipo mais simples e mais abundante de antimatéria e, devido ao fato de se aniquilarem com elétrons e emitirem radiação característica³, justificam suas aplicações que vão desde espectroscopia de aniquilação de pósitrons, empregadas em estudos de estrutura e propriedades de materiais [31–33]; aplicações na astronomia, onde a radiação proveniente da aniquilação dos pósitrons é de grande importância para estudar uma série de fenômenos [34]; até aplicações na medicina com a tomografia por emissão de pósitrons (PET⁴) [35], que revolucionou os diagnósticos por imagens, principalmente na oncologia e na neurologia. Recentemente, também cresceu o interesse pela simulação do caminho de pósitrons no corpo humano e, alguns dos códigos desenvolvidos para isso dependem de seções de choque de colisões de pósitrons com moléculas como dados de entrada [36, 37]. Destaca-se que muitas, se não todas, dessas aplicações dependem de uma compreensão das interações básicas de pósitrons com a matéria, de forma que a interação de pósitrons com moléculas constituem um dos pilares deste conhecimento.

No fenômeno de aniquilação, os elétrons com os quais o pósitrons se aniquilam não estão livres mas, normalmente, ligados às moléculas [38]. Assim, o processo de aniquilação é fortemente afetado pela interação do pósitron com a molécula. Dada a carga positiva do pósitron, tem-se que este é repelido pelo núcleo e, portanto, o acesso a elétrons mais internos é pouco provável, fazendo com que a aniquilação ocorra, geralmente, com os elétrons das camadas mais externas. Além disso, quando um pósitron de baixa energia se aproxima de uma molécula, sua nuvem eletrônica é polarizada na direção do pósitron,

³a aniquilação de um par pósitron-elétron resulta na produção de dois ou três fótons, em maior probabilidade.

⁴do inglês, *positrons emission tomography*

fazendo com que o potencial de interação pósitron-molécula seja atrativo. Outro processo importante na interação de pósitrons com moléculas é o processo de formação de positrônio, uma “espécie de átomo” formado pelo pósitron e um dos elétrons da molécula. É possível estimar a energia em que o canal de formação do positrônio é acessível ao pósitron incidente ao relacionar a primeira energia de ionização da molécula (E_i) e a energia de ligação do positrônio, que é de 6,8 eV. Assim, um pósitron incidindo com energia maior que $E_{Ps} = E_i - 6,8$ (eV) é capaz de formar um positrônio com um dos elétrons da molécula e, neste caso, o processo de aniquilação é dominado pela formação do positrônio. Entretanto, mesmo pósitrons com energias menores que E_{Ps} são capazes de se aniquilarem com algum elétron da molécula. Neste caso a aniquilação acontece quando o pósitron está dentro do alcance da nuvem eletrônica do estado fundamental da molécula alvo [38].

Deve-se ressaltar que, mesmo quando a possibilidade da aniquilação não é incluída explicitamente nos resultados teóricos, o estudo das interações básicas entre pósitrons e moléculas são pilares para a compreensão de mecanismos mais avançados desta interação. Por exemplo, se a interação pósitron-molécula for suficientemente forte, é permitida a formação de um estado ligado e este é de grande importância na física de aniquilação de pósitrons [38].

Nesta tese são apresentados resultados calculados para o espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas e resultados experimentais de seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno. Os cálculos de espalhamento foram realizados na aproximação de núcleos fixos usando o método multicanal de Schwinger [39, 40] (SMC, do inglês *Schwinger Multichannel Method*). No espalhamento de elétrons, foi empregada a versão do SMC implementada com pseudopotenciais [41] (SMCPP) de Bachelet, Hamann e Schlüter [42]. Nos cálculos que levam em conta o elétron como projétil, os resultados são apresentados em duas aproximações: estático-troca (em que não é considerada a deformação da nuvem eletrônica da molécula alvo devido à presença do elétron

do contínuo) e estático-troca mais polarização (fundamental para baixas energias, leva em conta a deformação da nuvem eletrônica do alvo). Já no caso de pósitrons, foi empregada a versão do método SMC implementada para espalhamento de pósitrons por moléculas [43] e as seções de choque calculadas são apresentadas apenas na aproximação estático-polarização. Uma vez que o pósitron incidente é diferente dos elétrons da molécula, não há efeitos de troca, como no caso de espalhamento de elétrons. Finalmente, as seções de choque diferenciais experimentais para o clorobenzeno, foram obtidas empregando o espectrômetro de perda de energia de elétrons de alta resolução [44], disponível no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LCAM) do Centro de Física e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, em Portugal. Essas medidas foram realizadas durante o estágio doutoral realizado entre abril de 2015 e fevereiro de 2016, sob a supervisão do doutor Filipe Ferreira da Silva e do Professor doutor Paulo Limão-Vieira. O estágio doutoral fez parte de um projeto de cooperação CAPES-FCT, entre Brasil e Portugal.

A molécula de clorobenzeno é obtida a partir da substituição de um dos átomos de hidrogênio do benzeno por um átomo de cloro, como pode ser visto pela representação esquemática das duas moléculas na figura 1.2. O clorobenzeno, além de possuir um

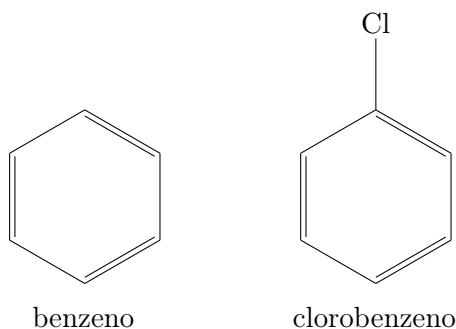


Figura 1.2: Representação esquemática da molécula de benzeno e clorobenzeno.

espectro de ressonâncias bastante interessante, pode ser visto, em primeira aproximação, como um protótipo para estudo de moléculas radiosensibilizadoras [45, 46]. A despeito de possuir três ligações duplas e, portanto, dispor de três orbitais π^* para acomodar o

elétron do contínuo, o benzeno apresenta apenas duas ressonâncias devido ao fato de que o primeiro orbital vazio do benzeno é duplamente degenerado. Ao substituir um dos hidrogênios do benzeno por um átomo de halogênio, como o cloro, a degenerescência é, a princípio, removida e, além disso, a nova molécula passa a dispor de um orbital σ^* ao longo da ligação C-Cl que pode acomodar o elétron do contínuo.

Já as moléculas de ciclohexano, oxano e 1,4-dioxano, que são apresentadas de maneira esquemática na figura 1.3, são todas cíclicas e se relacionam devido ao fato de que as duas últimas podem ser vistas como derivadas da primeira pela substituição de um ou dois grupos CH_2 por átomos de oxigênio. À primeira vista, pode-se encontrar alguma similaridade entre as moléculas de ciclohexano e benzeno, uma vez que ambas são cíclicas com seis átomos de carbono no anel. Porém, deve-se notar que o ciclohexano é uma cadeia saturada, apresentando apenas ligações simples, enquanto o benzeno possui cadeia insaturada com três ligações duplas alternadas. Ainda, tanto o ciclohexano quanto os seus derivados se apresentam na conformação de cadeira como mais estável, enquanto o benzeno é uma molécula plana. Isto posto, é interessante estudar a interação de elétrons com esses sistemas em busca de similaridades ou diferenças oriundas do efeito de substituição de grupos CH_2 do ciclohexano por um ou dois átomos de oxigênio, para formar o oxano e o 1,4-dioxano.

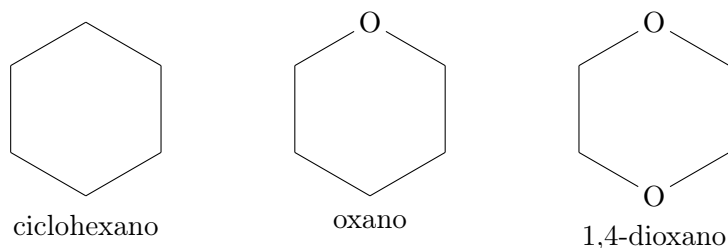


Figura 1.3: Representação esquemática das moléculas ciclohexano, oxano e 1,4-dioxano. Note que as moléculas oxano e 1,4-dioxano podem ser obtidas do ciclohexano pela substituição de grupos CH_2 por átomos de O.

Já a prolina e a pirrolidina, formam um conjunto interessante a se estudar por duas razões: primeiro, a prolina é uma molécula de interesse biológico por ser um dos aminoácidos.

cidos codificados pelo DNA e, portanto, está presente nas proteínas dos seres vivos. Além disso, é o mais rígido destes aminoácidos que são codificados pelo DNA, por ser o único a possuir uma estrutura cíclica. Essa estrutura rígida que compõe a prolina é, justamente, a pirrolidina, de forma que a prolina pode ser vista como uma pirrolidina ligada a um grupo COOH, como pode ser visto na figura 1.4, onde são apresentadas as representações esquemáticas da prolina e da pirrolidina. Assim, é interessante comparar as seções de

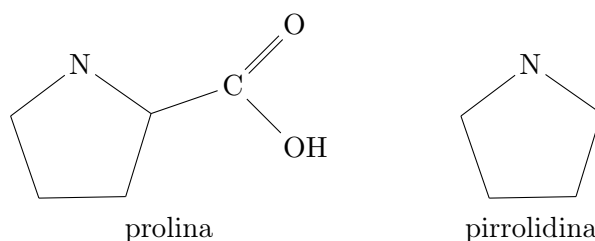


Figura 1.4: Representação esquemática das moléculas prolina e pirrolidina

choque de ambas moléculas com as do ácido fórmico [47] em busca de similaridades entre as seções de choque da prolina e as dos seus fragmentos.

No espalhamento de elétrons por moléculas o potencial efetivo de interação é composto, basicamente, por três contribuições: a estática, que considera a nuvem eletrônica rígida; a de troca, que inclui a indistinguibilidade do elétron do contínuo com os elétrons da molécula; e a de polarização, que leva em conta a distorção da nuvem eletrônica da molécula alvo devida a presença do elétron incidente. Já no espalhamento de pósitrons há apenas as contribuições estática e de polarização, uma vez que, dada sua carga diferente da dos elétrons, não há indistinguibilidade entre pósitron do contínuo e elétrons da molécula. Tanto no espalhamento de elétrons quanto de pósitrons a contribuição do potencial de interação devida a polarização da nuvem eletrônica é atrativa, enquanto a contribuição estática é atrativa no espalhamento de elétrons e repulsiva no de pósitrons. Portanto, há de se ter bastante cautela na descrição do espalhamento de pósitrons por moléculas pois, se os dois potenciais forem equivalentemente intensos, sua soma se torna bastante sensível a pequenos erros que possam surgir em sua construção.

Assim, é interessante realizar estudos sistemáticos da inclusão dos efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por moléculas. Neste intuito, foram realizados dois estudos sistemáticos da descrição dos efeitos de polarização para as moléculas aleno ou 1,2-propadieno (C_3H_4) e silano (SiH_4), que foram escolhidas para este estudo devido à disponibilidade de dados teóricos e experimentais na literatura [48–50], ao tamanho reduzido e à ausência de momento de dipolo. O estudo da inclusão dos efeitos de polarização foi realizado empregando diferentes bases de uma partícula, expandindo a base de uma partícula através da inclusão de funções extras em centros sem carga e aumentando o espaço de configurações de $(N + 1)$ partículas.

Também há interesse em estudar o espalhamento de pósitron por moléculas de alguma relevância biológica, como a pirimidina ($C_4H_4N_2$) e o tetraidrofurano (C_4H_8O). A primeira pode ser vista como precursora das bases nitrogenadas timina, uracila e citosina, enquanto o tetraidrofurano é um precursor da ribose e da desoxirribose. Na figura 1.5 é apresentada uma representação pictórica de um segmento de DNA e destacadas as moléculas de tetraidrofurano e pirimidina. Ainda, a pirimidina pode ser obtida a partir da substituição de dois grupos CH do benzeno por átomos de nitrogênio, nas posições 1 e 3. No caso de espalhamento de elétrons, já foi mostrado que a substituição de um ou dois grupos CH do benzeno por átomos de N não produz diferenças significativas no comportamento angular de suas seções de choque diferenciais [52]. Dada a ausência na literatura de um estudo análogo usando pósitrons como projétil, também foram realizados, cálculos de espalhamento de pósitrons por benzeno com a finalidade de comparar com os resultados teóricos para a pirimidina, além de comparar com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Ao seguir com a leitura desta tese o leitor encontrará no próximo capítulo alguns aspectos da descrição teórica do problema. Entre outros assuntos, serão abordadas a descrição do problema do espalhamento por um potencial e a descrição do método multi-canal de Schwinger para espalhamento de elétrons e pósitrons. O capítulo 3 é reservado

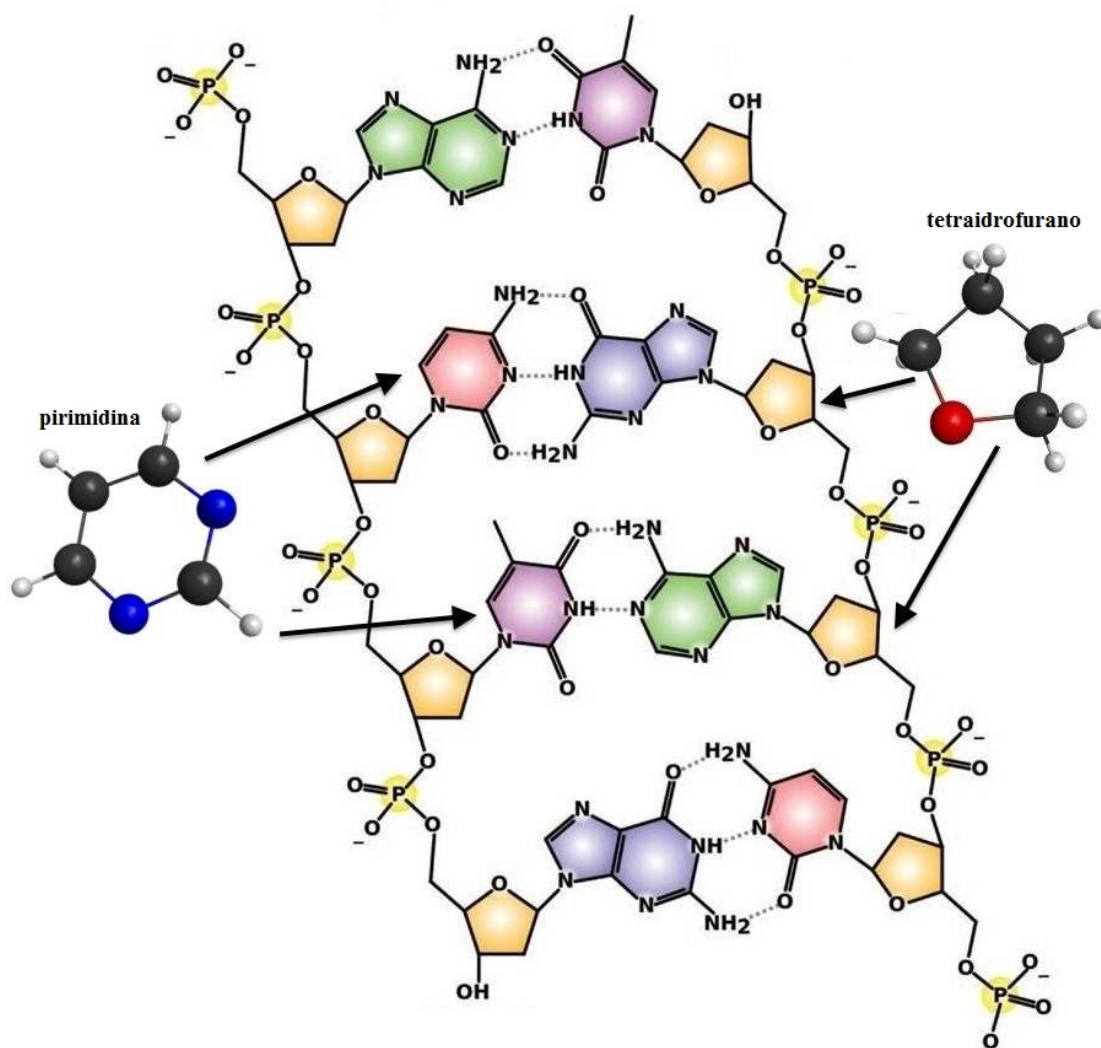


Figura 1.5: Representação pictórica de um segmento do DNA em que foi destacada a molécula de tetraidrofurano na desoxirribose e a molécula de pirimidina na timina e na citosina. A figura foi adaptada da referência [51]

para a discussão de alguns detalhes experimentais bem como dos resultados teóricos e experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno. No capítulo 4 são apresentados os resultados teóricos para o espalhamento de elétrons pelas moléculas benzeno, ciclohexano, oxano (tetraidropirano), 1,4-dioxano, prolina e pirrolidina. Já no capítulo 5 são apresentados os resultados calculados para o espalhamento de pósitrons por pirimidina, benzeno e tetraidrofurano, enquanto no último capítulo de resultados, o capítulo 6, são apresentados os resultados de um estudo sistemático da descrição dos efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por duas pequenas moléculas apolares, aleno e silano. Finalmente, o capítulo 7 encerra esta tese com as conclusões deste trabalho bem como lista as publicações científicas decorrentes desta tese.

Esta tese conta, ainda, com dois apêndices. O apêndice A contém algumas informações complementares ao capítulo 2, enquanto no apêndice B, são apresentados os resultados obtidos para a molécula de pentano, que é um alcano de cadeia aberta, com cinco átomos de carbono. Estudos teóricos e experimentais mostraram que os alcanos de cadeia aberta, bem como seus derivados alcoólicos e aminos, apresentam um padrão de onda- f^5 nas suas seções de choque diferenciais em energias próximas à energia da ressonância [53–59]. Assim, um dos interesses desta parte do trabalho, é comparar as seções de choque diferenciais do pentano e do pentanol [53], bem como comparar aos dados experimentais obtidos em uma colaboração com o grupo experimental da Universidade de Fullerton, nos Estados Unidos.

⁵caracterizado por três mínimos bem definidos na seção de choque diferencial. No apêndice desta tese o leitor encontrará mais informações a cerca dos padrões de onda em seções de choque diferenciais.

Capítulo 2

Teoria

2.1 Introdução

Um processo de colisão consiste basicamente da interação de um feixe de partículas incidentes com um alvo. Após essa interação, as partículas espalhadas são coletadas por um detetor colocado fora do alcance do potencial de interação. A figura 2.1 representa um processo de colisão, em que o eixo z foi colocado ao longo da direção de incidência. Neste processo existem várias possibilidades para o estado final do sistema: o espalhamento elástico, em que tanto a partícula espalhada quanto o alvo permanecem com sua energia inalterada; o espalhamento inelástico, em que a partícula espalhada perde energia para o alvo, podendo levá-lo a um estado excitado ou ainda a uma dissociação. Cada possibilidade para o estado final do sistema é chamada de canal. Neste trabalho são apresentados resultados para cálculos de espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas. Sendo assim, há interesse em apenas um canal, o elástico.

A grandeza que caracteriza um processo de espalhamento é chamada de seção de choque e ela representa a probabilidade de ocorrência de algum processo em particular. A interação entre um elétron ou um pósitron com uma molécula depende da velocidade da partícula incidente, do tipo de processo considerado e do ângulo de espalhamento e,

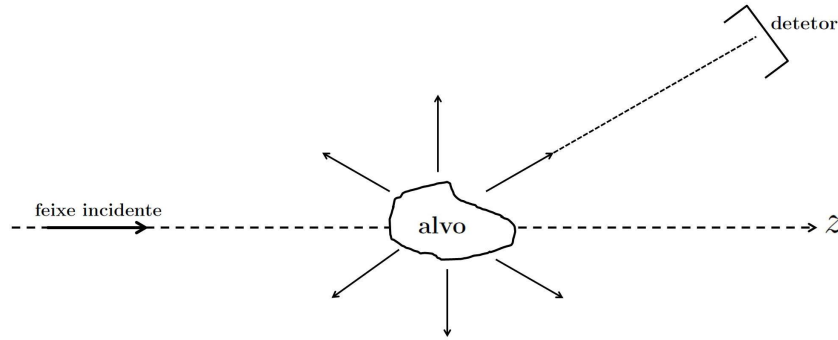


Figura 2.1: Representação de um processo de colisão

assim, as seções de choque são funções dos mesmo parâmetros.

Para o espalhamento de uma partícula por um alvo (que pode ser uma molécula, por exemplo) temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + H_{alvo} + V_{int} \quad (2.1)$$

em que $\frac{p^2}{2m}$ é a energia cinética da partícula incidente, H_{alvo} é o Hamiltoniano que descreve o alvo e V_{int} é o potencial de interação entre a partícula e o alvo.

É preciso obter os auto-estados do Hamiltoniano (2.1). Porém, note que a equação (2.1) depende do Hamiltoniano que descreve o alvo. Assim, é preciso, antes, conhecer os seus auto-estados. Como neste trabalho o alvo é uma molécula, deve-se conhecer a função de onda que descreve seu estado fundamental. Isto é feito usando o método de Hatree-Fock que é um método variacional para a energia eletrônica de um estado ligado e está brevemente comentado no apêndice A.1.

Uma vez que o alvo é conhecido, parte-se então para o estudo do espalhamento. No capítulo 3 da referência [60], o autor mostra que um problema de dois corpos pode ser separado em dois problemas equivalentes de um corpo: um com respeito ao centro de massa e um com respeito a coordenada relativa, equivalente ao problema de espalhamento por um potencial. Assim, por facilidade, na Seção 2.2 será discutido o problema do espalhamento de uma partícula sem spin por um potencial e, na Seção 2.3, é apresen-

tada uma generalização para o problema de espalhamento de partículas por moléculas e discutido o método multicanal de Schwinger e alguns de seus aspectos práticos. Fechando este capítulo o leitor encontrará uma breve discussão acerca de alguns fenômenos físicos comumente presentes no espalhamento de elétrons e/ou pósitrons por moléculas.

2.2 O Espalhamento por um Potencial

Para o espalhamento de uma partícula não-relativística, sem spin e de massa m por um potencial V , tem-se a seguinte equação de Schrödinger independente do tempo, em unidades atômicas¹:

$$\left[\frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + \frac{k^2}{2} - V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (2.2)$$

em que $\frac{k^2}{2}$ é a energia total da colisão e k é o módulo do momento linear da partícula.

Para um potencial $V(\vec{r})$ de curto alcance, ou seja, que tende a zero mais rapidamente que $\frac{1}{r}$ quando $r \rightarrow \infty$, a função de onda de espalhamento deve satisfazer a seguinte condição assintótica [60]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.3)$$

em que $f(k, \theta, \phi)$ é chamada de amplitude de espalhamento e as coordenadas θ e ϕ são apresentadas na figura 2.2. Note que pela equação (2.3), o comportamento assintótico da função de onda de espalhamento é a soma de uma onda plana \vec{k}_i com uma onda esférica, modulada pela amplitude de espalhamento $f(k, \theta, \phi)$, saindo da região do alvo. A amplitude de espalhamento é a quantidade mais importante dos cálculos de espalhamento, tendo em vista que a seção de choque diferencial e a seção de choque integral para o

¹Ao passar uma equação para o sistema de unidades atômicas, deve-se fazer $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Neste sistema de unidades a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 = 0,52918 \times 10^{-10}$ m; a unidade de energia é o hartree, tal que 1hartree=27,211 eV.

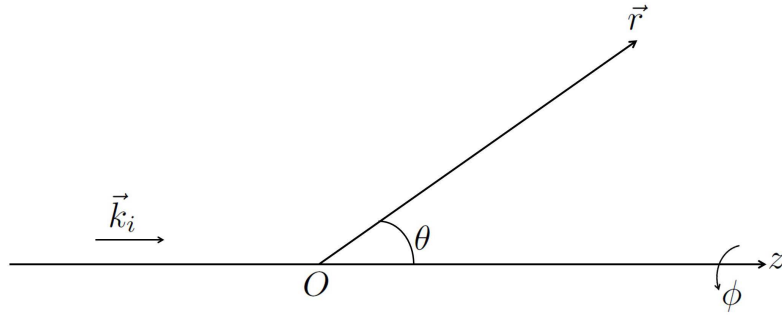


Figura 2.2: As coordenadas usadas na equação (2.3)

espalhamento elástico são dadas pelas equações (2.4) e (2.5), respectivamente.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (2.4)$$

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(k, \theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.5)$$

Duas soluções da equação (2.2) são dadas por (note que a solução (+) abaixo deve satisfazer a condição assintótica (2.3)):

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.6)$$

em que $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$, é uma onda plana, solução da equação homogênea associada a (2.2); e $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green da equação (2.2), ou seja, é solução da equação,

$$\left[\frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right] G_0 = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.7)$$

cujas soluções relevantes para o problema do espalhamento, obtida na referência [60], é dada pela equação

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{2\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.8)$$

A equação (2.6) é chamada de equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial. Ela substitui a equação de Schrödinger (2.2) e a condição assintótica (2.3),

que agora está contida na função de Green $G_0^{(+)}$. A função $G_0^{(-)}$ fornece uma segunda condição assintótica que, embora seja não física, é solução formal, com ondas esféricas entrando na região do alvo. Na figura 2.3 é mostrada uma representação pictórica da primeira condição assintótica, dada por uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e ondas esféricas saindo da região do alvo. A equação de Lippmann-Schwinger (2.6)

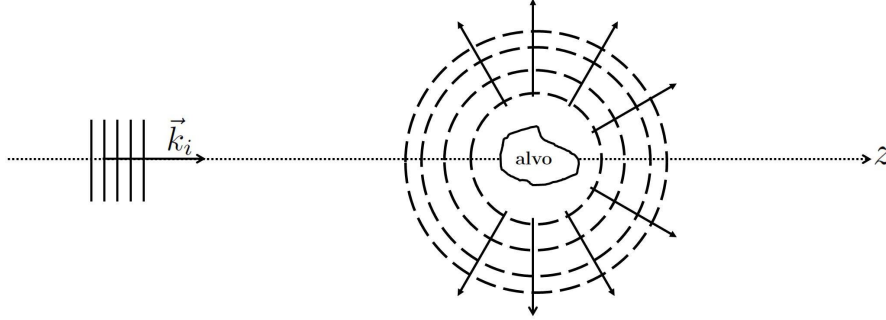


Figura 2.3: Representação pictórica para a condição assintótica dada pela equação (2.3). Onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e ondas esféricas saindo da região de alcance do alvo.

reescrita na notação de bra-ket de Dirac se torna:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.9)$$

em que usamos²

$$\langle \vec{r} | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}, \quad (2.10)$$

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle, \quad (2.11)$$

e $G_0^{(\pm)}$ é dado pela equação (2.12), em que $H_0 = H - V = -\frac{\nabla^2}{2}$ e ϵ é uma constante positiva muito pequena, usada apenas para remover a singularidade do eixo real [61].

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} \quad (2.12)$$

²Com essa escolha, as relações de ortogonalidade e completeza na base \vec{k} são dadas respectivamente por: $\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}')$ e $\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = \mathbf{1}$.

A fim de obter uma expressão para $f(k, \theta, \phi)$, é preciso analisar o comportamento da equação (2.6) no limite $r \rightarrow \infty$. Fazendo isso para as soluções $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle$ é possível obter [60]:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.13)$$

e

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.14)$$

Note que embora as equações (2.13) e (2.14) representem a mesma quantidade, elas têm significados diferentes. A primeira, corresponde à condição de contorno descrevendo uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e uma onda esférica saindo da região de alcance do alvo, enquanto que a segunda corresponde a uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_f e uma onda esférica entrando na região de alcance do alvo. Ainda, note que embora formalmente correta, a segunda não está de acordo com a realidade física do problema.

Ainda é possível derivar uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Isolando $|\phi_{\vec{k}_i}\rangle$ na equação de Lippmann-Schwinger (2.9), para o sinal (+), e substituindo na equação (2.14), obtém-se uma terceira equação para a amplitude de espalhamento, dada por

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.15)$$

em que foi definido $A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V$.

2.2.1 O Princípio Variacional de Schwinger

Das equações (2.13), (2.14) e (2.15), obtém-se um funcional para a amplitude de espalhamento, conhecido como a forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [62]

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} [\langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.16)$$

Note que se as funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ forem exatas, a equação (2.16) fornecerá a amplitude de espalhamento exata [60].

Pode-se mostrar que o funcional $[f]$ somente será estacionário com respeito a variações de $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ se as equações

$$\langle \phi_{\vec{k}_f} | V = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)}, \quad (2.17)$$

e

$$V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.18)$$

forem satisfeitas. Percebe-se que a equação (2.18) é a equação (2.9) para o sinal (+) multiplicada por V . Tomando o conjugado hermitiano da equação (2.17), temos:

$$V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = [A^{(+)}]^\dagger | \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} \rangle, \quad (2.19)$$

que é a equação (2.9), para o sinal (-), multiplicada por V . Tem-se que a equação (2.19) só será satisfeita se:

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}, \quad (2.20)$$

em que $A^{(-)} = V - VG_0^{(-)}V$. A equação (2.20) fornece a condição de estabilidade variacional e, para que o princípio variacional de Schwinger possa ser aplicado, é preciso que ela seja satisfeita. Note que para o caso do espalhamento por um potencial real, a condição dada pela equação (2.20) é satisfeita.

As funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ podem ser expandidas em uma base de funções conhecidas $\{|\chi_m\rangle\}$, assim:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle \quad (2.21)$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_n| \quad (2.22)$$

em que os coeficientes $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)$ são parâmetros variacionais. Substituindo as equações (2.21) e (2.22) no funcional para a amplitude de espalhamento, eq. (2.16), e impondo a condição de que este deve ser estacionário, é possível obter, após algumas manipulações, a amplitude de espalhamento

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle\phi_{\vec{k}_f}| V |\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} \langle\chi_n| V |\phi_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.23)$$

que é a expressão obtida através do princípio variacional de Schwinger. Na expressão (2.23) o elemento de matriz d_{mn} é dado por:

$$d_{mn} = \langle\chi_m| A^{(+)} |\chi_n\rangle. \quad (2.24)$$

Dentre as vantagens do princípio variacional de Schwinger pode-se destacar o fato de que as condições de contorno do problema já estão inclusas na função de Green, assim, não é preciso que as funções tentativas χ_m obedeçam qualquer condição de contorno. Além disso, as funções tentativas sempre aparecem na amplitude de espalhamento multiplicadas pelo potencial e, se este for de curto alcance, pode-se usar funções que descrevam o problema de espalhamento apenas na região de influência do alvo como, por exemplo, funções de quadrado integrável (L^2).

2.3 O Método Multicanal de Schwinger

Para o espalhamento de uma partícula³ por uma molécula temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V \quad (2.25)$$

em que T_{N+1} é o operador energia cinética da partícula do contínuo, V é o potencial de interação entre a partícula e a molécula e H_N é o Hamiltoniano eletrônico da molécula alvo, dado pela equação

$$H_N = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.26)$$

em que o primeiro termo é referente a energia cinética dos elétrons da molécula, o segundo e o terceiro termo fornecem a interação elétron-núcleo e a interação elétron-elétron, respectivamente, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , e Z_A é a carga do núcleo A dada em termos da carga do elétron.

Note que o Hamiltoniano dado pela equação (2.25) é semelhante ao da equação (2.2), acrescido do Hamiltoniano da molécula alvo H_N . Assim, é possível generalizar as equações obtidas na Seção 2.2. As soluções da equação de Schrödinger associadas ao Hamiltoniano da equação (2.25) devem satisfazer a seguinte condição de contorno no limite $r_{N+1} \rightarrow \infty$ [27, 63]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] + \sum_f f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \left[\Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right] \quad (2.27)$$

em que $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ é a função de onda que descreve o estado inicial da molécula alvo, \vec{k}_i e \vec{k}_f são os momentos linear inicial e final da partícula do contínuo e Φ_f indica o estado final da molécula alvo. É importante notar que os estados finais possíveis são aqueles

³nesta seção, uma partícula pode ser referente a um pósitron ou um elétron.

que satisfazem:

$$E = E_i + k_i^2/2 = E_f + k_f^2/2 \quad (2.28)$$

em que E é a energia total da colisão (que deve ser conservada), E_i e E_f são as energias inicial e final da molécula alvo⁴. Para o espalhamento elástico, o único estado final permitido para a molécula é o estado inicial Φ_i e, para a partícula do contínuo, o momento linear final deve satisfazer $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k$. Assim, a equação (2.27) para o espalhamento elástico se torna,

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] + f(k, \hat{k}_f, \hat{k}_i) \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{ikr_{N+1}}}{r_{N+1}} \right]. \quad (2.29)$$

Deve-se notar que a equação (2.27) considera que o potencial é de curto alcance, como feito no caso do espalhamento por um potencial. Assim, fica excluída a possibilidade de ionização do alvo, pois neste caso o alvo teria carga positiva e o potencial de interação entre partícula do contínuo e molécula alvo seria o potencial de Coulomb, de longo alcance [27]. Na notação de Dirac, a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de uma partícula por uma molécula é dada por

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.30)$$

em que $|S_{\vec{k}_i}\rangle$, na base de coordenadas,

$$\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1} | S_{\vec{k}_i} \rangle = S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}, \quad (2.31)$$

é solução do problema sem interação, ou seja, solução de $H_0 = H_{N+1} - V = H_N + T_{N+1}$.

⁴O leitor deve notar que cada estado final da molécula com energia E_f corresponderá a um estado final da partícula do contínuo com momento linear \vec{k}_f . Um estado diferente com energia E_n terá associado um \vec{k}_n , e assim por diante. Isso será útil mais adiante.

Na equação (2.31), Φ_i é o estado inicial da molécula alvo e $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}$ representa a partícula do contínuo. Note que, como a equação (2.31) é solução do problema sem interação, ela não precisa ser antissimetrizada.

Vale notar que na notação de bra-ket, G_0 da equação (2.30) continua sendo dada por (2.12), porém agora H_0 é dado por $H_0 = H_N + T_{N+1}$. Assim, quando G_0 é expandido na base de coordenadas, é preciso levar em conta os auto-estados da partícula espalhada $\{|\vec{k}\rangle\}$ e também os auto-estados do alvo $\{|\Phi_n\rangle\}$. Como a função de onda de espalhamento de $(N + 1)$ elétrons deve ser antissimétrica, é preciso que os lados esquerdo e direito da equação (2.30) sejam antissimétricos. Já foi mostrado que, para garantir que o lado direito seja antissimétrico, é preciso incluir auto-estados do contínuo do alvo na função de Green [64]. Assim, deve-se expandir a função de Green na base dos auto-estados do elétron do contínuo e da molécula alvo, incluindo também os auto-estados do contínuo do alvo. Assim,

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.32)$$

em que o símbolo \sum_n indica uma soma sobre os estados discretos e uma integral sobre os estados do contínuo do alvo, e foi usado $H_0 |\Phi_n \vec{k}\rangle = (E_n + \frac{k^2}{2}) |\Phi_n \vec{k}\rangle$. Usando a equação (2.28) para E , obtém-se,

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.33)$$

A maior dificuldade na implementação do princípio variacional de Schwinger para o espalhamento de elétrons por moléculas consiste no fato de que a função de Green carece, também, dos auto-estados do contínuo da molécula alvo. Assim, o método multicanal de Schwinger consiste numa extensão multicanal do princípio variacional de Schwinger que contorna a dificuldade da implementação da função de Green ao introduzir um operador de projeção P sobre os canais abertos do alvo, de tal forma que a função de Green precise ser calculada, apenas, nestes canais.

É possível generalizar as equações (2.13), (2.14) e (2.15) para o espalhamento de uma partícula por uma molécula [27], tal que a forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger seja dada por:

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle], \quad (2.34)$$

onde operador $A^{(+)}$ depende se o projétil é um elétron ou um pósitron. Mais adiante serão mostradas as expressões para o operador $A^{(+)}$ para os dois casos e, no apêndice A.2, serão demonstradas essas expressões.

Substituindo as funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$, expandidas em uma base conhecida $\{|\chi_m\rangle\}$, no funcional (2.34) e impondo que este deve ser estacionário, obtém-se a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento usada no método multicanal de Schwinger,

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.35)$$

em que os elementos de matriz d_{mn} são dados pela equação (2.24).

2.3.1 O método SMC para o espalhamento de elétrons

Para o espalhamento de elétrons o potencial de interação é dado por

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.36)$$

em que \vec{r}_{N+1} é o vetor posição do elétron do contínuo, e \vec{r}_j e \vec{R}_A são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos da molécula.

O operador $A^{(+)}$ para o espalhamento elétron-molécula é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})], \quad (2.37)$$

em que $\hat{H} = E - H$, P é um operador de projeção definido no espaço de canais abertos⁵, dado por

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|, \quad (2.38)$$

e G_P é a função de Green projetada no espaço P ,

$$G_P^{(\pm)} = P G_0^{(\pm)} = \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.39)$$

Note que, por estados abertos do alvo, entende-se os estados finais possíveis para o alvo, respeitando a conservação da energia e que os estados $|\Phi_l\rangle$ da equação (2.38) são auto-estados do Hamiltoniano eletrônico do alvo H_N . Ainda, note que $G_P^{(+)}$ contém apenas os canais acessíveis no espalhamento, tal que seja computacionalmente implementável.

As aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização

É preciso determinar o conjunto de funções de base $\{|\chi_m\rangle\}$ usado nos cálculos de espalhamento. Para o problema de espalhamento de elétrons por molécula, o conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$ é um conjunto de funções de $(N+1)$ elétrons, sendo os N elétrons da molécula alvo mais o elétron do contínuo. Dependendo de como são obtidas as funções que compõem a base, o cálculo é dito ter sido feito na aproximação estático-troca (ET) ou estático-troca mais polarização (ETP).

A descrição mais simples para os cálculos de espalhamento é feita na aproximação ET. Nesta aproximação, é levado em conta apenas o potencial estático proveniente da interação entre os elétrons e os núcleos da molécula com o elétron do contínuo; e os efeitos de troca, advindos da função de onda antissimétrica, para respeitar o princípio da indistinguibilidade dos $(N+1)$ elétrons do problema. Na aproximação ET as funções de

⁵Para o espalhamento elástico, o único estado final possível para o alvo é o estado fundamental. Assim, o operador P para o espalhamento elástico é dado por: $P = |\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|$.

base $|\chi_m\rangle$ são dadas por:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.40)$$

em que $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda que descreve o estado fundamental da molécula, $|\phi_m\rangle$ é um orbital que representa o elétron do espalhamento e \mathcal{A}_{N+1} é o operador antissimetização de $N + 1$ elétrons.

Embora a aproximação estático-troca não descreva adequadamente o espalhamento a baixas energias de incidência, pois não permite a distorção da nuvem eletrônica da molécula, é interessante realizar os cálculos nesta aproximação devido ao fato de que ela descreve qualitativamente o problema, indicando, por exemplo, a existência de ressonâncias de forma. Além disso, ela também serve como referência para comparação com os outros métodos teóricos. Uma vez que cada método descreve a polarização de forma distinta, espera-se que haja compatibilidade entre os resultados obtidos com diferentes métodos, pelo menos na aproximação estático-troca.

Uma descrição mais realista do problema de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas é dada na aproximação estático-troca mais polarização. Nesta aproximação, os efeitos de distorção da nuvem eletrônica da molécula são levados em conta incluindo excitações virtuais do alvo na construção das funções que formam o espaço de configurações $\{|\chi_m\rangle\}$. Assim, o conjunto de base dado por (2.40) é aumentado por funções dadas por:

$$|\chi_{im}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.41)$$

em que $|\Phi_i^r\rangle$ indica uma excitação virtual simples do i -ésimo orbital de buraco⁶ para o r -ésimo orbital de partícula⁷. Essas excitações do alvo podem ter estado total de spin singlete ou tripleto e são ditas virtuais porque são energeticamente inacessíveis. Considerando essas excitações virtuais do alvo, o elétron incidente passa a interagir não somente com o estado fundamental do alvo, como também com estados excitados dele.

⁶Orbital ocupado em que é retirado um elétron, por isso chamado orbital de buraco.

⁷Orbital desocupado que recebe um elétron, por isso chamado orbital de partícula.

No método multicanal de Schwinger os cálculos de espalhamento são feitos por simetria (representação irredutível) do grupo pontual de simetria ao qual pertence a molécula. Assim, para os cálculos das seções de choque, busca-se um conjunto de funções base $\{\chi_m\}$ que pertençam a simetria para a qual se vai calcular a seção de choque. Por exemplo, para calcular a seção de choque para a simetria A_1 , do grupo C_{2v} , buscam-se configurações pertencentes à simetria A_1 , e analogamente para as outras simetrias. Para os cálculos na aproximação ET basta que o orbital de espalhamento $|\phi_m\rangle$ pertença à simetria adequada (pois o estado fundamental de uma molécula sempre pertence à representação irredutível totalmente simétrica). Já para os cálculos na aproximação ETP é preciso que a combinação [(orbital-buraco \rightarrow orbital-partícula) \otimes orbital-espalhamento] pertença a simetria adequada.

2.3.2 Os Pseudopotenciais

Os cálculos de espalhamento de elétrons que serão apresentados neste texto foram realizados empregando a versão do método SMC implementada com pseudopotenciais. Assim, nesta subseção será feita uma breve introdução aos pseudopotenciais.

Como já dito, quanto maior o número de elétrons, maior o número de orbitais atômicos e, conseqüentemente, maior o esforço computacional no cálculo de integrais. Os elétrons de uma molécula podem ser separados em dois grupos: os elétrons de caroço, que estão ligados ao núcleo mais fortemente, e os de valência. Assim, para elétrons com baixa energia de incidência, apenas os elétrons de valência são acessíveis ao espalhamento⁸. Isto posto, pode-se eliminar os elétrons de caroço, reduzindo o custo computacional e sem prejudicar os resultados de espalhamento. Para isso são utilizados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter [42] para substituir os elétrons de caroço e os núcleos

⁸Além disso, os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas.

atômicos. Esses pseudopotenciais tem a seguinte forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.42)$$

em que \hat{V}_{core} e \hat{V}_{ion} são dados pelas equações,

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{1/2} r), \quad (2.43)$$

e,

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.44)$$

respectivamente. Nas equações acima, Z_v é a carga de valência e os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i são listados na referência [42].

A implementação se dá substituindo os termos $(-\frac{Z}{r})$ pelo pseudopotencial \hat{V}_{PP} . Assim, no método Hartree-Fock, por exemplo, a integral:

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left(-\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu}, \quad (2.45)$$

passa a ser:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}, \quad (2.46)$$

e no SMC, integrais envolvendo uma onda plana e um orbital atômico, como:

$$V_{k\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(-\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu}, \quad (2.47)$$

passam a ser:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (2.48)$$

Os orbitais atômicos são expandidos em termos de funções gaussianas cartesianas⁹ e, desta forma, as integrais são calculadas analiticamente. Essas funções gaussianas cartesianas usadas como funções de base precisam ser geradas de acordo com o pseudopotencial empregado, tal como descrito na referência [65].

2.3.3 O método SMC para o espalhamento de pósitrons

Para o espalhamento de um pósitron por uma molécula o potencial de interação é dado por

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.49)$$

em que \vec{r}_{N+1} é o vetor posição do pósitron do contínuo, e \vec{r}_j e \vec{R}_A são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos da molécula.

O operador $A^{(+)}$ para o espalhamento pósitron-molécula é dado por:

$$A^{(+)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(+)}V, \quad (2.50)$$

em que $\hat{H} = E - H$, P e G_P são um operador de projeção no espaço de canais abertos do alvo e a função de Green projetada no espaço P , respectivamente. O operador Q é um projetor sobre o espaço de canais fechados, dado por $Q = 1 - P$.

A aproximação estático-polarização

Nos cálculos de espalhamento de pósitrons por moléculas os resultados serão apresentados apenas na aproximação estática com polarização. Nessa aproximação são levados em conta o potencial estático, da interação do pósitron do contínuo com a molécula, e os

⁹ uma função gaussiana cartesiana (λ_{lmn}^α) é dada pela equação

$$\lambda_{lmn}^\alpha = N_{lmn}(x - X_A)^l(y - Y_A)^m(z - Z_A)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{R}_A|^2}$$

em que α é o expoente da função gaussiana e a soma $l + m + n$ vai determinar o tipo da função, se a soma for igual a 0, 1 ou 2 a função vai ser do tipo s , p ou d , respectivamente. Note que esta função está centrada em $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$, em que \vec{R}_A é a coordenada do átomo A .

efeitos de polarização da nuvem eletrônica, que são incluídos nos cálculos através de termos que levam em conta uma excitação simples da molécula. Assim, as funções de base $|\chi_m\rangle$ são dadas pelas equações

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.51)$$

$$|\chi_{im}^r\rangle = |\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.52)$$

em que $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda que descreve o estado fundamental da molécula, $|\phi_m\rangle$, chamado de orbital de espalhamento, é um orbital que representa o pósitron do contínuo e $|\Phi_i^r\rangle$ indica uma excitação virtual simples do i -ésimo orbital de buraco para o r -ésimo orbital de partícula. Note que, como o pósitron possui carga oposta ao do elétron, o pósitron do contínuo e os elétrons da molécula são distinguíveis, tal que não é preciso antissimetrizar a função de onda. Ainda, é importante salientar que, no caso de espalhamento de elétrons, os orbitais $|\phi_m\rangle$, representando a partícula do contínuo, devem sempre ser orbitais vazios, devido ao princípio de exclusão de Pauli. Já no caso de espalhamento de pósitrons, o pósitron do contínuo e os elétrons da molécula são distinguíveis, tal que o conjunto de orbitais $|\phi_m\rangle$ deve incluir também os orbitais ocupados.

2.3.4 Os Orbitais Virtuais Melhorados (IVOs) e os Orbitais Virtuais Modificados (MVOs).

Nos cálculos nas aproximações estático-troca-polarização, para o espalhamento de elétrons, e estático-polarização, para o espalhamento de pósitrons, em geral, ao invés de empregar os orbitais virtuais (VOs - do inglês *Virtual Orbitals*) gerados pelo cálculo Hartree-Fock para representar os orbitais de partícula e de espalhamento, são empregados outros orbitais. Neste trabalho, alguns resultados foram obtidos empregando os orbitais virtuais melhorados (IVOs - do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [66] e, outros resultados foram obtidos empregando os orbitais virtuais modificados (MVOs - do inglês

Modified Virtual Orbitals) [67].

Os IVOs são orbitais gerados num campo de $(N - 1)$ elétrons, em que N é o número de elétrons da molécula. Em geral, é retirado um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Esse novo conjunto de orbitais de $(N - 1)$ elétrons consiste em uma boa aproximação para a descrição de estados excitados da molécula de N elétrons [66]. Assim, esses orbitais são melhores para representar as excitações do alvo incluídas na aproximação ETP. Já os MVOs são orbitais gerados no campo de $(N - a)$ elétrons, em que a é um número par. Os elétrons retirados são aqueles que ocupam os orbitais de maiores energias. A princípio os MVOs formam um conjunto mais compacto de orbitais, sendo mais concentrados na molécula e seriam melhores para descrever as ressonâncias.

2.3.5 O Potencial de Dipolo

Devido ao fato de que no método SMC são empregadas funções de quadrado integrável como funções de base, tem-se que a interação elétron-molécula é melhor descrita na região de curto alcance. Porém, quando a molécula alvo possui momento de dipolo elétrico, este contribui com um potencial de longo alcance, que tem sua descrição completa truncada pelo curto alcance da base. Para contornar este problema é usada a primeira aproximação de Born [60] para obter a amplitude de espalhamento devido ao momento de dipolo da molécula, que é dada por,

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}, \quad (2.53)$$

em que o índice *FBA* indica a primeira aproximação de Born (do inglês, *First Born Approximation*), \vec{D} é o momento de dipolo da molécula alvo e \vec{k}_i e \vec{k}_f são os momentos inicial e final do elétron do contínuo. Para incluir os efeitos devidos ao potencial de dipolo na seção de choque, expande-se as amplitudes de espalhamento obtidas com o SMC (f^{SMC})

e com a primeira aproximação de Born (f^{FBA}) em harmônicos esféricos. A amplitude de espalhamento obtida com o método SMC, quando expandida em harmônicos esféricos, será bem descrita até um determinado l_{SMC} . Assim, ao fazer a inclusão dos efeitos de longo alcance do momento de dipolo é preciso descontar de f^{FBA} as contribuições até o l_{SMC} , de forma que as contribuições na amplitude de espalhamento para valores do número quântico l até l_{SMC} são dadas por f^{SMC} e para $l > l_{SMC}$ são dadas por f^{FBA} . Assim, a amplitude de espalhamento final será dada por,

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) Y_{lm}(\hat{k}_f) + [f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) Y_{lm}(\hat{k}_f)], \quad (2.54)$$

em que os f_{lm} são os coeficientes da expansão. Este procedimento é chamado de Born *closure*. É importante ressaltar que o l_{SMC} depende da energia da colisão e é escolhido a fim de obter o melhor ajuste para a seção de choque diferencial para ângulos intermediários e altos com e sem a correção do momento de dipolo.

Os efeitos de longo alcance do momento de dipolo se manifestam mais, normalmente, na região de baixas energias nas seções de choque integrais e para baixos ângulos de espalhamento, nas seções de choque diferenciais. Assim, é interessante invocar a teoria semiclássica do espalhamento para explicar dois pontos: por que para um potencial de longo alcance o espalhamento é mais pronunciado a baixos ângulos e por que, nesse caso, são exigidas ondas parciais maiores (valores do número quântico l maiores) no cálculo da seção de choque.

Tome, por exemplo, o espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0 , representado na figura 2.4. O parâmetro de impacto b é definido como a distância perpendicular do eixo da esfera à linha da trajetória inicial. O ângulo de espalhamento é θ . Quanto maior o parâmetro de impacto¹⁰ b , menor será o ângulo de espalhamento θ [68]. Conforme b tende a r_0 , θ tende a zero.

¹⁰Um parâmetro de impacto maior é análogo a um potencial de maior alcance.

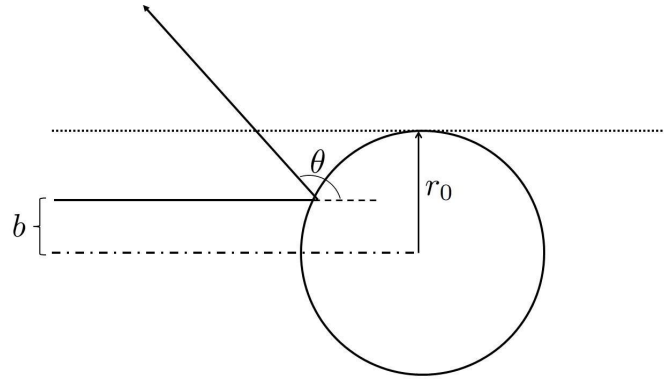


Figura 2.4: Espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0 . Para uma partícula incidindo com parâmetro de impacto b (linha cheia), o ângulo de espalhamento será θ . Quanto maior o parâmetro de impacto, menor o ângulo de espalhamento. Note que para o caso limite, em que $b = r_0$ (linha pontilhada), $\theta = 0$.

O momento angular \vec{L} é dado por: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ (em módulo $L = rp \sin \alpha$), em que \vec{p} é o momento linear da partícula e \vec{r} é o vetor posição (p e r são os módulos do momento linear e do vetor posição; α é o ângulo entre eles). Usando trigonometria pode-se mostrar facilmente que $L = bp$ e, portanto, o parâmetro de impacto pode ser escrito como: $b = \frac{L}{p}$. Quantizando L e p tem-se que: $b = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{\hbar k} \sim \frac{l}{k}$. Assim, pode-se escrever $l \sim bk$ e, portanto, quanto maior o parâmetro de impacto b , maior será o l^{11} . Ainda, tomando o caso limite $b = r_0$ tem-se que $l \sim kr_0$. Aumentar r_0 , seria análogo a considerar um potencial de maior alcance, o que implicaria em ondas parciais maiores (l 's maiores).

2.3.6 A amplitude de espalhamento no referencial do laboratório

A equação (2.35) para a amplitude de espalhamento foi obtida no referencial da molécula, que é determinado a partir dos eixos de simetria da molécula. Para obter seções de choque que possam ser comparadas às obtidas experimentalmente, é preciso escrever a amplitude de espalhamento em termos das coordenadas do referencial onde são efetuadas as medidas, ou seja no referencial do laboratório. Desta forma, o eixo principal (z) é

¹¹E é este que determinará quantos termos serão incluídos na expansão em ondas parciais no cálculo da amplitude de espalhamento.

colocado ao longo do eixo de incidência, dado por \vec{k}_i . Para isso deve-se girar o referencial da molécula, que aqui será dado pelas coordenadas sem linha (θ, ϕ) , para o referencial do laboratório (coordenadas com linha). O primeiro passo, é expandir a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.55)$$

em que foi colocado o índice B para indicar o referencial da molécula (do inglês *body frame*), e explicitado a dependência em \vec{k}_i e \vec{k}_f na amplitude de espalhamento. Os coeficientes da expansão $f_{lm}(\vec{k}_i, k_f)$ são dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \quad (2.56)$$

e o vetor \vec{k}_f é dado por $(k_f, \theta, \phi) = (k_f, \hat{k}_f)$.

Para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório (f^L), que é a f^B girada, é preciso girar os Y_l^m . Para isto são usadas as matrizes de rotação de Wigner [61] $D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$, em que α , β e γ são os ângulos de Euler¹² [61]. Nessa rotação são usados $\alpha = \phi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$. Na figura 2.5 são mostrados esses ângulos, em que o eixo z' do referencial do laboratório é colocado ao longo de \vec{k}_i .

Sabe-se que os harmônicos esféricos são rotacionados pelas matrizes $D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$ de acordo com:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) = \sum_{m=-l}^l D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.57)$$

e pode-se obter a relação inversa, dada por (2.58)

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{m'=-l}^l D_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) \quad (2.58)$$

¹²Os ângulos de Euler representam uma sequência de rotações feitas em um sistema de coordenadas. Primeiro uma rotação de um ângulo α em torno do eixo z ; então é feita uma segunda rotação de β em torno de x e por fim uma rotação de γ em torno de z .

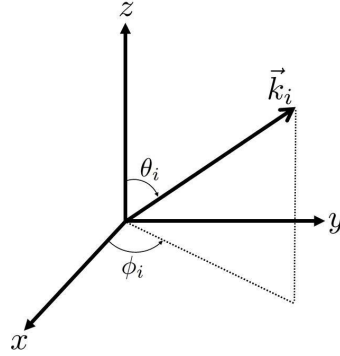


Figura 2.5: Ângulos usados na mudança de referencial: $\alpha = \phi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$. O eixo z' é colocado ao longo da direção de incidência, dada por \vec{k}_i .

Assim, a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório $f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ será dada por,

$$f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) D_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}_f). \quad (2.59)$$

Em um experimento de espalhamento, as moléculas estão orientadas aleatoriamente. Na expressão calculada para a amplitude de espalhamento isso é levado em conta fazendo uma média sobre a direção de incidência \hat{k}_i , o que é equivalente a manter a molécula fixa e considerar diversas orientações para \hat{k}_i . Assim, a seção de choque diferencial no referencial do laboratório é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(\theta', \phi', k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2 \quad (2.60)$$

em que os ângulos no referencial do laboratório são denotados por $\hat{k}_f' = (\theta', \phi')$. Ainda é feita uma soma sobre o ângulo ϕ' e sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin do elétron do contínuo para a obtenção da seção de choque física [69]. Para o espalhamento elástico, tem-se ainda que $k_i = k_f$, removendo a dependência em k_i e k_f da seção de choque (2.60).

2.4 Ressonância, estado virtual e mínimo de Ramsauer-Townsend

Durante o processo de espalhamento de partículas por moléculas podem ocorrer alguns fenômenos, como ressonâncias, estado virtual e mínimo de Ramsauer-Townsend.

Uma ressonância eletrônica, também chamada de íon negativo temporário, consiste no aprisionamento temporário do elétron incidente na região da molécula [26, 70, 71]. Ocorre em energia aproximadamente bem definida e tem tempo de vida da ordem de 10^{-15} a 10^{-10} s [26], tendo duração maior que o tempo típico de passagem do elétron pela molécula (da ordem de 10^{-16} s para energia de colisão de 1 eV [27]). A largura em energia ($\Delta E = \Gamma$) e o tempo de vida ($\Delta t = \tau$) da ressonância se relacionam pelo princípio da incerteza: $\Delta E \Delta t \approx h$ [60]. As ressonâncias são verificadas nas seções de choque através de estruturas pronunciadas nas mesmas, e podem ser classificadas como “de forma” ou “de caroço excitado”, de acordo com o mecanismo responsável pelo aprisionamento do elétron na molécula. Quando o elétron incidente é aprisionado ao estado fundamental da molécula pelo potencial de interação, a ressonância é chamada de ressonância de forma. Já nas ressonâncias de caroço excitado, o aprisionamento do elétron ocorre junto de uma excitação da molécula alvo. O estado eletronicamente excitado da molécula é chamado de estado **pai** e, após a excitação da molécula o elétron do contínuo pode ficar aprisionado temporariamente. Este tipo de ressonância também é chamado de ressonância de um buraco e duas partículas, pois além do elétron incidente ocupando um orbital antes vazio, também houve a promoção de um elétron de um orbital ocupado para um orbital vazio, totalizando um buraco e duas partículas. Elas são classificadas de acordo com a sua energia com respeito ao estado pai: (i) se a ressonância se localiza abaixo do estado pai tem-se uma ressonância de caroço excitado do tipo I ou de Feshbach; (ii) se a ressonância se localiza acima do estado pai, é chamada de ressonância do tipo II. Neste segundo tipo, quem aprisiona o elétron incidente é a forma do potencial, por isso uma ressonância do tipo II também é chamada de ressonância de forma de caroço excitado [26]. Na figura 2.6

é apresentada uma representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias.

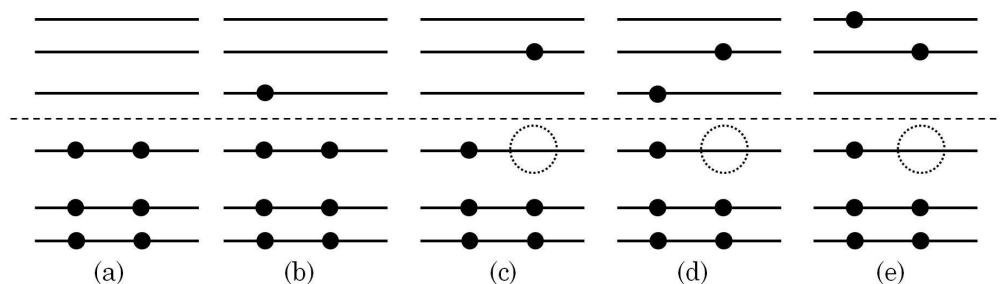


Figura 2.6: Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias e seus estados pai. Em (a), estado fundamental (a linha pontilhada serve apenas para separar os orbitais que estão ocupados dos orbitais vazios, no estado fundamental). Caso um elétron ocupe um orbital vazio da molécula neutra, tem-se uma ressonância de forma, representada na figura (b). Uma ressonância de carço excitado é acompanhada de uma excitação da molécula neutra e, este estado excitado, chamado de “estado pai”, está representado por (c). Caso o aprisionamento do elétron do contínuo seja em um orbital de energia menor que o do estado pai, tem-se uma ressonância do tipo I, representada em (d). Caso a energia seja maior, tem-se uma ressonância de carço excitado do tipo II, como representada em (e).

Um modelo simples, porém capaz de descrever ressonâncias de forma é dado na figura 2.7. O potencial efetivo (V_{eff}) é dado pela soma do potencial atrativo $V(r) = -V_0$ com o potencial repulsivo $l(l+1)/r^2$ dado pela barreira de momento angular. Deve-se notar que o potencial efetivo, representado pela linha cheia na figura, é atrativo a curtas distâncias e repulsivo a distâncias grandes. Uma partícula incidente com energia E_r , pode acessar, por tunelamento, a região atrativa do potencial e formar um estado ligado, isto é, é possível ajustar um número inteiro de meios-comprimentos de onda nesta região [72].

Um estado virtual é um estado quase ligado entre a partícula incidente e a molécula, em energias bastantes próximas de zero. A presença deste estado virtual é indicada na seção de choque integral por grandes magnitudes em baixas energias. Como para energias de incidência próximas de zero a seção de choque é dominada pela contribuição da onda- s (onda parcial de $l = 0$) [60], pode-se confirmar a presença de um estado virtual a partir da análise da seção de choque para esta onda. Além disso, o estado virtual pode ser

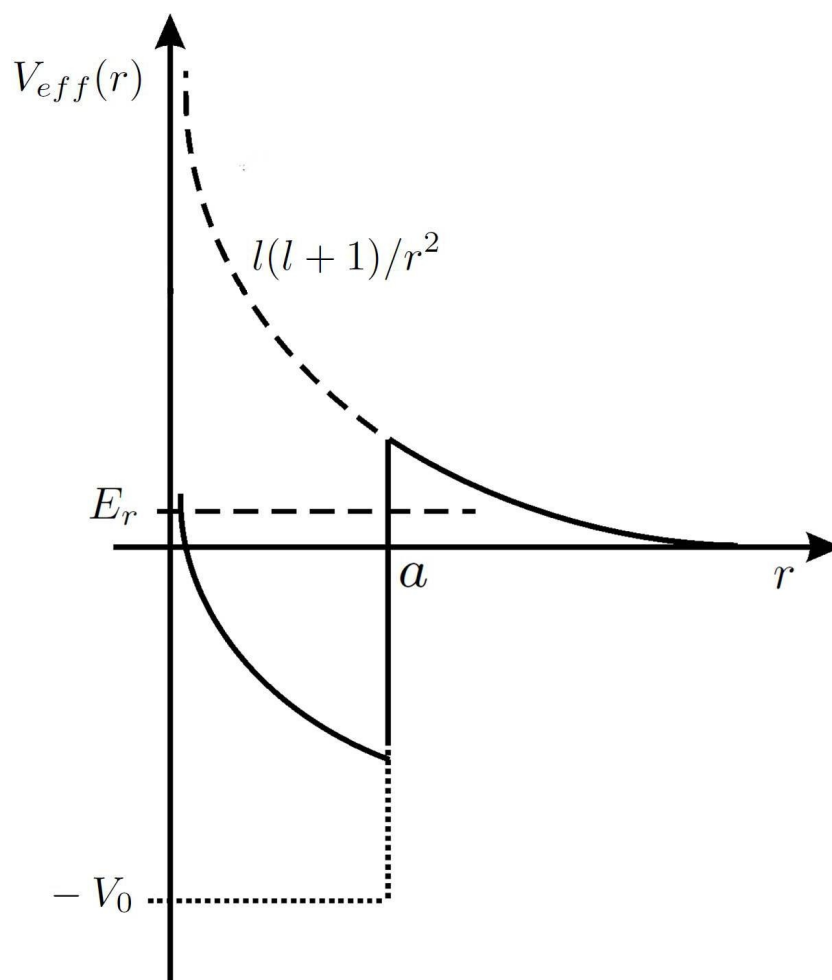


Figura 2.7: Potencial típico capaz de suportar uma ressonância de forma. O potencial efetivo (linha cheia) é dado pela soma do potencial atrativo $-V_0$ (linha pontilhada) com a barreira de momento angular (linha tracejada), que tem carácter repulsivo. Uma partícula com energia E_r pode acessar a região atrativa por tunelamento e formar um estado ligado temporário (ressonância).

corroborado ou refutado ao analisar a autofase para a onda- s , que no limite de baixas energias tende a $\frac{\pi}{2}$ [60]. No caso ideal, a seção de choque para a onda- s vai a ∞ , enquanto a sua autofase é $\frac{\pi}{2}$. Ainda, pode-se definir o comprimento de espalhamento como:

$$\alpha = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan[\delta_0(k)], \quad (2.61)$$

que depende da tangente da autofase para valores de energia próximo de zero. Assim, pode-se fazer uma análise qualitativa do comprimento de espalhamento: se a curva da autofase para a onda- s , na região de baixas energias, tiver inclinação positiva, então o comprimento de espalhamento é negativo ($\alpha < 0$), já a curva da autofase com inclinação negativa corresponde a um comprimento de espalhamento positivo ($\alpha > 0$). Se $\alpha < 0$ é corroborado o estado virtual, $\alpha > 0$ corresponde a um estado fracamente ligado entre o alvo e a partícula incidente [60]. Ainda, pode-se associar um parâmetro $\kappa = \frac{1}{\alpha}$ que é usado para calcular a energia ε_0 do estado virtual ou ligado. Assim, se $\kappa < 0$ (e, portanto, $\alpha < 0$), a energia do estado virtual é dada por

$$\varepsilon_0 = \frac{\kappa^2}{2}, \quad (2.62)$$

enquanto que para $\kappa > 0$ ($\alpha > 0$), a energia do estado ligado é dada por

$$\varepsilon_0 = -\frac{\kappa^2}{2}. \quad (2.63)$$

Já o mínimo de Ramsauer-Townsend¹³ acontece quando a seção de choque passa por zero. Para compreendê-lo melhor, recorre-se à expressão para a seção de choque obtida com o método das ondas parciais, para o espalhamento de uma partícula por um

¹³recebe este nome em homenagem aos físicos alemão e irlandês Carl Ramsauer e John Townsend que, de forma independente, observaram as seções de choque da colisão de elétrons com átomos de gases nobres passando por mínimos para determinadas energias de incidência.

potencial central

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (2.64)$$

em que δ_l é a autofase associada a onda parcial l . Note que se $\sin \delta_l = 0$ a contribuição dessa onda parcial será nula ($\sigma_l = 0$), o que caracteriza o mínimo. Para baixas energias a seção de choque parcial dominante é para $l = 0$ e, portanto, deve-se analisar a autofase δ_0 . Para potenciais atrativos a autofase δ_0 é positiva, para repulsivos a autofase é negativa. Para o espalhamento de partículas por moléculas, analisa-se o potencial resultante que, pode ser repulsivo ou atrativo ou ainda passar de atrativo para repulsivo, em uma dada energia. Nesta energia a autofase (δ_0) se anula e conseqüentemente, a seção de choque também se anula ($\sigma_0 = 0$), caracterizando o mínimo de Ramsauer-Townsend.

Capítulo 3

Resultados teóricos e experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno

Neste capítulo serão apresentados as seções de choque integral (SCI) e diferencial (SCDs) calculadas e SCDs experimentais para o espalhamento de elétrons de baixa energia por clorobenzeno, cuja estrutura geométrica é mostrada na figura 3.1. As seções de choque calculadas foram obtidas empregando o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP) nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP). Os dados experimentais de seções de choque diferenciais foram obtidos utilizando o espectrômetro de perda de energia de elétrons (EPEE) de alta resolução (ou HREELS - do inglês, *high resolution electron energy loss spectrometer*), durante o estágio de doutoramento, realizado no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LCAM) na Universidade Nova de Lisboa (UNL), Portugal, sob a supervisão do doutor Filipe Ferreira da Silva e do professor doutor Paulo Limão-Vieira.

Além da comparação entre resultados teóricos e experimentais obtidos nesta tese, os

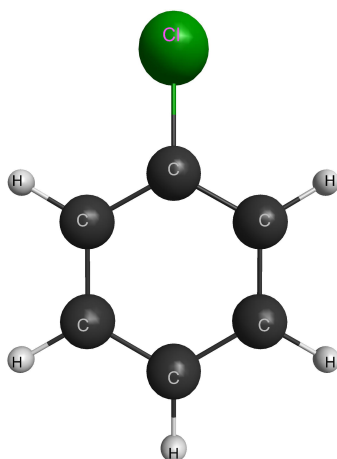


Figura 3.1: Representação gráfica da estrutura geométrica da molécula clorobenzeno.

presentes resultados também serão comparados a dados disponíveis na literatura. Por exemplo, existem dados disponíveis de seção de choque total [73, 74], que são comparáveis às SCIs elástica em baixas energias¹; dados de espectroscopia de transmissão eletrônica [75, 76], que fornecem a posição experimental das ressonâncias de forma e podem ser comparados com as posições obtidas nos cálculos de espalhamento; dados de captura eletrônica dissociativa [77], cuja energia de dissociação também é comparável a energia de formação de ressonância. Experimentalmente, foram obtidas três posições de ressonância para os halobenzenos, sendo a primeira relacionada aos dois primeiros orbitais vazios de natureza π , um relacionado ao orbital σ ao longo da ligação C-halogênio, e a terceira relacionada ao orbital π vazio de maior energia. Olthoff e co-autores [75], usando espectroscopia de transmissão eletrônica, localizaram três ressonâncias em 0,73 eV, 2,5 eV e 4,5 eV. Eles associaram a primeira ressonância aos dois orbitais vazios de mais baixa energia do clorobenzeno, que tem carácter π^* e pertencem às representações irredutíveis b_1 e a_2 . Já a estrutura em 2,5 eV foi associada a uma ressonância do tipo σ^* enquanto a estrutura em 4,5 eV está relacionada à outra ressonância do tipo π^* . Os valores reportados por Olthoff e co-autores estão em bom acordo com os valores reportados por

¹em energias tipicamente menores que 10 eV o espalhamento de elétrons é predominantemente elástico.

Burrow e co-autores [76] de 0,75 eV e 4,39 eV para as ressonâncias π^* e 2,42 eV para a σ^* . Entretanto, Burrow e co-autores também viram uma estrutura em 1,15 eV que foi associada a efeitos vibrônicos da primeira ressonância em 0,75 eV. Em 2002, usando espectroscopia de transmissão eletrônica, Salický e co-autores [78] estudaram a dinâmica vibracional da formação das ressonâncias π^* e da ressonância σ^* que foram reportadas em 0,80 eV, 1,2 eV e 4,6 eV, para a π_1^* , π_2^* e π_3^* , respectivamente e a σ^* em 2,6 eV. Ainda, os autores discutiram o acoplamento vibrônico das ressonâncias π_1^*/π_2^* e π_1^*/σ^* . Note que o acoplamento π_1^*/σ^* é compatível com os dados de captura eletrônica dissociativa, que indicam forte quebra da ligação C-Cl em 0,7 eV [77].

Antes da apresentação dos resultados, será dedicada uma parte deste capítulo a apresentação e discussão de alguns aspectos do aparato experimental empregado nas medidas de SCDs que serão apresentadas neste capítulo.

3.1 O espectrômetro de perda de energia de elétrons - EPEE

O aparelho usado para medir as SCDs para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas é chamado de espectrômetro de perda de energia² eletrônica. Normalmente este tipo de aparelho tem aplicações mais amplas, sendo usado não apenas para estudos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas mas também para estudo de estados excitados via colisão de elétrons [44, 79, 80].

Nesta seção será brevemente apresentada a técnica experimental empregada para a determinação das seções de choque diferenciais elástica para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno. Neste trabalho foi empregado o EPEE de alta resolução disponível no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares da Universidade Nova de Lisboa. Trata-se de um espectrômetro comercial que foi adaptado para medidas em sistemas em fase

²pode-se definir a energia transferida (ou perdida), E_p , pelo elétron, durante a colisão, a partir da diferença entre as energias inicial e final: $E_p = E_i - E_f$. Neste trabalho, há interesse em $E_p = 0$, referente ao canal elástico.

gasosa na década de 1980, na Universidade de Liege, França, e foi abrigado recentemente no LCAM. Um EPEE tem como elementos básicos uma fonte ou canhão de elétrons, um monocromador para o feixe de elétrons, um sistema de admissão de amostras, um analisador de energia eletrônica, um conjunto de lentes eletrostáticas e um detector. A visão externa da câmara de colisão do EPEE utilizado neste trabalho é mostrada na figura 3.2. Na região destacada em vermelho está a câmara de colisão, enquanto nas regiões destacadas em amarelo e verde estão as bombas turbomolecular e criogênica, respectivamente, utilizadas para a obtenção do alto vácuo³ necessário para a realização das medidas. Normalmente, procura-se garantir que a pressão de base (sem amostra) no interior da câmara seja da ordem de 10^{-7} mbar⁴ e, após a introdução da amostra a pressão de trabalho é estabelecida entre $1,0 - 1,5 \times 10^{-5}$ mbar.

Nas figuras 3.3 e 3.4 são apresentadas a vista interna do espectrômetro e a sua representação esquemática, respectivamente. Na figura 3.3 foram destacados os seus principais componentes: a fonte ou canhão de elétrons, as regiões do monocromador e do analisador e a região de interação. A região destacada em azul é onde o feixe eletrônico é produzido e transportado até o alvo por dois colimadores e um seletor de energia. Este elemento foi projetado de forma a gerar uma corrente de elétrons máxima com uma divergência angular mínima. Na parte inferior desta região está localizado o canhão ou fonte de elétrons, que é formado por um filamento que, após ser aquecido por uma corrente elétrica entre 2 e 3 A, emite elétrons por efeito termiônico. Essa corrente gerada pela fonte de elétrons tem uma largura em energia de aproximadamente 0,5 eV, acima da resolução necessária para o estudo do espalhamento elástico ou inelástico de elétrons de baixa energia por moléculas. A fim de aumentar a resolução do feixe de elétrons, este é energeticamente selecionado por um seletor de energia hemisférico. Finalmente, o feixe eletrônico é focalizado, por lentes eletrostáticas, na região de interação, que está desta-

³qualquer pressão no intervalo de 1×10^{-1} e 1×10^{-5} Pa é considerada alto vácuo.

⁴No Sistema Internacional, a pressão é medida em Pascal (Pa). A relação entre mbar e Pa é dada por: 1 mbar=100 Pa.

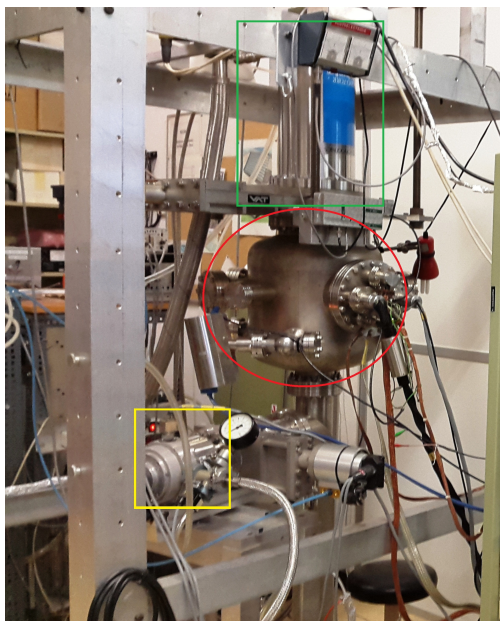


Figura 3.2: Vista externa do espectrômetro de perda de energia de elétrons de alta resolução disponível no LCAM (UNL). Na região destacada em vermelho está a câmara de colisões, enquanto as regiões destacadas em amarelo e verde apresentam as bombas turbomolecular e criogênicas, empregadas para atingir o alto vácuo necessário para as medidas experimentais.

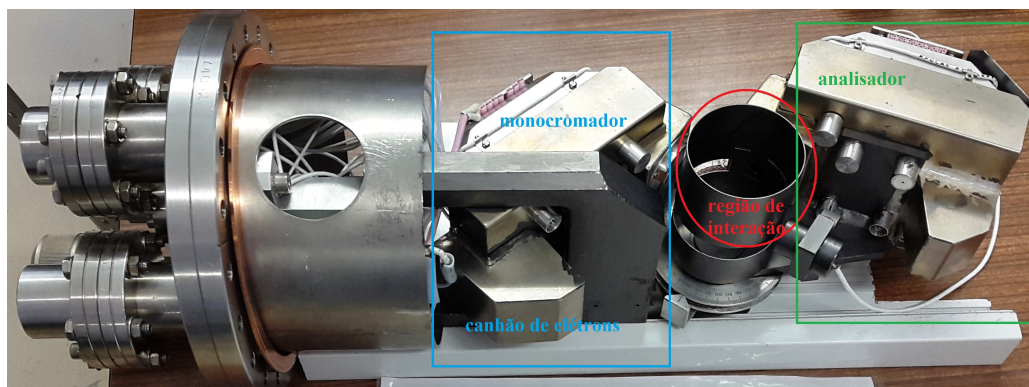


Figura 3.3: Vista interna do EPEE disponível no LCAM. Em azul é destacada a região do canhão (ou fonte) de elétrons e do monocromador, em vermelho a região de interação do feixe eletrônico com o feixe molecular, e em verde é destacada a região do analisador. No canto inferior esquerdo da região em verde está localizada o coletor de Faraday.

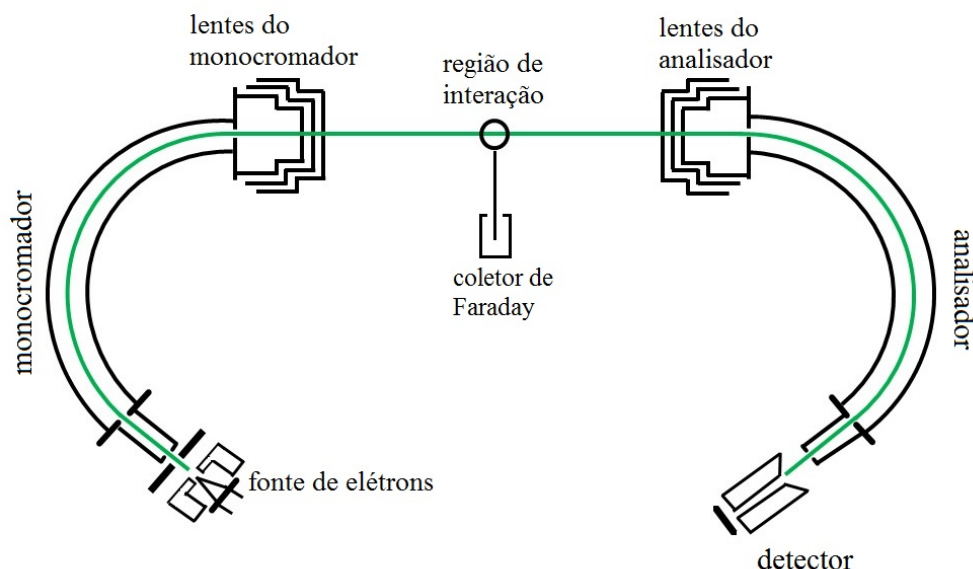


Figura 3.4: Diagrama do EPEE disponível no LCAM. A linha verde representa o caminho seguido pelo elétron.

cada em vermelho. Nesta região o feixe de elétrons incidente e o feixe molecular gasoso, que é introduzido na região por uma agulha vertical, se cruzam perpendicularmente. No canto inferior esquerdo da região em verde está o coletor de Faraday. Este componente é empregado para medir a corrente incidente na região de interação. Tipicamente, são medidas correntes iniciais da ordem de 10^{-10} A, quando o coletor está posicionado a 0° do feixe eletrônico. Finalmente, os elétrons espalhados são analisados energeticamente por um seletor de energia hemisférico idêntico ao do monocromador, e são detectados pelo *channeltron*, que funciona como um amplificador do sinal dos elétrons espalhados. Ressalta-se que a região do monocromador é fixa, enquanto o analisador está em cima de um disco girável que pode girar entre 0° e 120° .

3.1.1 O espectro coletado e a obtenção dos dados experimentais

Deseja-se obter as seções de choque diferenciais experimentais a partir das medidas realizadas pelo espectrômetro de perda de energia. Assim, para cada energia de incidência e

para cada ângulo de espalhamento, é necessário obter um espectro de perda de energia. Para isso, deve-se, fazer o tratamento adequado no espectro bruto ou inicial, que consiste, tipicamente, em um gráfico de intensidade de elétrons espalhados por perda de energia. Primeiramente, deve-se converter o espectro inicial, que está em função do número de canal por um espectro em função da perda de energia. Neste trabalho foram usados 100 canais, com energia de 0,01 eV cada. Então, calibra-se a escala de perda de energia pelo pico elástico. O topo do pico elástico corresponde ao espalhamento de perda de energia nula. Na figura 3.5 é apresentado um espectro típico obtido das presentes medidas para o clorobenzeno e o respectivo ajuste gaussiano. Essa medida foi realizada para a energia de 10 eV e o ângulo de 10 graus. A informação mais importante do ajuste gaussiano do espectro é a área, cujo valor está relacionado ao valor da seção de choque diferencial para uma dada energia e ângulo. Na figura 3.6 apresentamos um gráfico dos valores das áreas para cada ângulo para a energia de 10 eV. Note que neste gráfico as seções de choque diferenciais são dadas em unidades arbitrárias.

Para a comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados teóricos ou mesmo outros dados disponíveis na literatura, é preciso que os valores de seção de choque sejam dados em unidades absolutas. Para isso, é comum empregar a técnica do fluxo relativo, em que as seções de choque diferenciais obtidas para a molécula desejada são comparadas a valores experimentais de alguma molécula de referência, cujos dados já são bem estabelecidos na literatura⁵. Como na época em que foram realizadas as medidas para o espalhamento elástico de elétrons por clorobenzeno a técnica do fluxo relativo ainda não estava implementada no espectrômetro disponível no laboratório, foi adotado o mesmo procedimento realizado para a molécula de acetona [81] em que as seções de choque experimentais foram normalizadas às seções de choque teóricas para cada energia no ângulo de 30 °. Note que com este procedimento, apenas a magnitude das seções de choque são alteradas, mantendo o seu comportamento angular.

⁵Normalmente são empregados os dados disponíveis para algum gás nobre ou para a molécula de N₂.

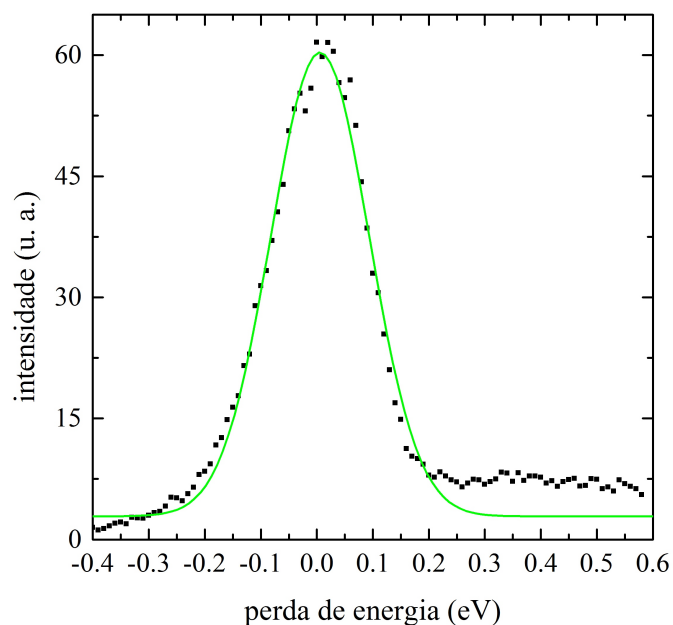


Figura 3.5: Espectro típico de uma corrida de perda de energia obtida no EPEE disponível no LCAM. Os pontos correspondem ao espectro experimental obtido, enquanto a linha corresponde ao ajuste gaussiano. A área abaixo da gaussiana corresponde ao valor da seção de choque diferencial.

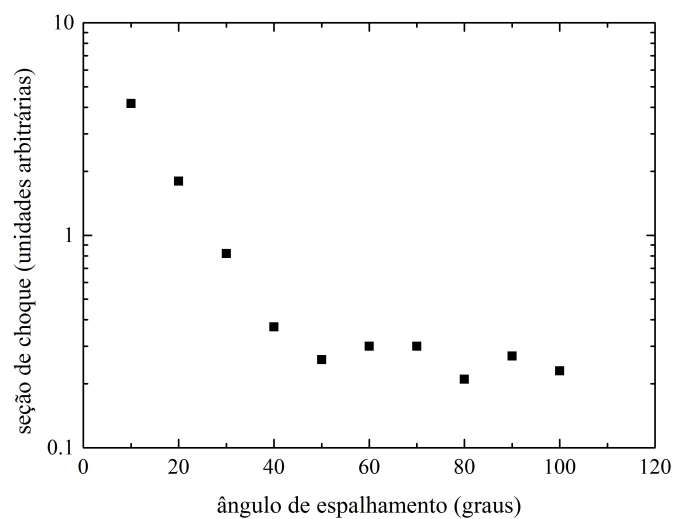


Figura 3.6: Exemplo de gráfico de seção de choque diferencial obtida experimentalmente para o espalhamento elástico de elétrons, com energia de impacto de 10 eV, por cloro-benzeno. Note que os valores de seção de choque são dados em unidades arbitrárias.

Tão importante quanto reportar seções de choque para um dado processo de espalhamento, é determinar a precisão com a qual a medida foi feita. Tipicamente, o cálculo do erro associado à medida experimental leva em conta as contribuições dos erros sistemáticos e as dos erros estatísticos. Os erros sistemáticos são os erros associados ao sistema, por exemplo, a calibração da corrente eletrônica e a calibração da pressão do gás de moléculas alvo na câmara são considerados erros sistemáticos. Os erros estatísticos estão associados à natureza estatística da medida e, podem ser reduzidos repetindo o experimento muitas vezes. A contagem total e o erro associado ao ajuste gaussiano são exemplos de erros estatísticos. A contagem em um experimento representa um erro estatístico cuja incerteza é $1/\sqrt{N}$, em que N é o número de contagem acumulada [82]. Uma vez determinado o erro associado a cada parâmetro, y_i , o erro total, y , na medida é dado por

$$y = \sqrt{\sum_i y_i^2}. \quad (3.1)$$

3.2 Detalhes do cálculo

Os cálculos de espalhamento foram realizados empregando a geometria otimizada do clorobenzeno, dentro do grupo pontual de simetria C_{2v} . A otimização da geometria do estado fundamental foi realizada dentro da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, utilizando a base 6-31G(d). Com a geometria otimizada, é feita a descrição do estado fundamental da molécula dentro da aproximação de Hartree-Fock. Nesta etapa são empregados os pseudopotenciais [42] para representar os elétrons de caroço e os elétrons de valência são descritos por funções Gaussianas-Cartesianas. Foram empregadas seis funções do tipo s , cinco do tipo p e uma do tipo d no carbono e seis funções do tipo s , cinco do tipo p e duas do tipo d nos cloro, cujos expoentes são mostrados na tabela 3.1. Os expoentes e coeficientes utilizados nos hidrogênios são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.1: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos átomos de Carbono e Cloro.

Tipo	C	Cl
<i>s</i>	12,49408	10,49065
<i>s</i>	2,470291	6,836599
<i>s</i>	0,614027	2,420592
<i>s</i>	0,184029	0,513579
<i>s</i>	0,036799	0,188863
<i>s</i>	0,013682	0,062954
<i>p</i>	5,228869	6,037205
<i>p</i>	1,592058	2,012401
<i>p</i>	0,568612	0,686842
<i>p</i>	0,210326	0,218056
<i>p</i>	0,072250	0,071193
<i>d</i>	0,126278	1,611766
<i>d</i>		0,328314

Tabela 3.2: Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções Gaussianas cartesianas usadas no átomo de Hidrogênio.

Hidrogênio		
	Expoente	Coeficiente
Tipo <i>s</i>	13,3615	0,130844
	2,0133	0,921539
	0,4538	1,00
	0,1233	1,00
Tipo <i>p</i>	0,75	1,00

Os resultados calculados foram obtidos em duas aproximações: a aproximação estático-troca (ET), que despreza a deformação da nuvem eletrônica molecular devido à presença do elétrons do contínuo e a aproximação estático-troca-polarização (ETP), que leva em conta esta deformação. Nos cálculos na aproximação ET foram empregadas configurações que são formadas a partir do produto antissimetrizado da função de onda do estado fundamental com orbitais vazios ⁶ representando o elétron do contínuo. Já os efeitos de polarização, incluídos na aproximação ETP, são levados em conta incluindo configurações que são o produto antissimetrizado entre uma excitação virtual ⁷ simples do alvo por um orbital vazio, novamente representando o elétron do contínuo. Na aproximação ETP foram empregados IVOs [66] para representar os orbitais de partícula e de espalhamento. O critério de polarização adotado é dado pela equação (3.2) [83], em que ε_{par} é a energia do orbital de partícula, ε_{bur} é a energia do orbital de buraco, ε_{esp} é a energia do orbital de espalhamento e Δ é a energia de corte. Neste cálculo foi usado $\Delta = 1,76$ hartrees e consideramos todas as excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto, tal que foram empregadas 11809 configurações na a simetria A_1 , 11646 na simetria B_2 , 10685 na simetria B_1 e 10488 na simetria A_2 .

$$\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta \quad (3.2)$$

Sabe-se que o benzeno não possui momento de dipolo, porém, ao substituir um dos hidrogênios do benzeno por um halogênio, a nova molécula passa a apresentar momento de dipolo. O valor experimental do momento de dipolo do clorobenzeno é 1,69 D [84], enquanto seu valor calculado é 2,02 D. Devido a esse momento de dipolo, há uma interação de longo alcance entre o elétrons do contínuo e a molécula alvo, que é truncada no nosso cálculo de espalhamento, devido ao curto alcance das funções de base (gaussianas

⁶esses orbitais vazios que representam o elétron do contínuo são chamado de orbitais de espalhamento.

⁷retira-se um elétron de um orbital ocupado, chamado de orbital de buraco, e o coloca em um orbital vazio, chamado de orbital de partícula.

cartesianas). A correção desses efeitos de longo alcance na seção de choque, importante para baixos ângulos de espalhamento nas SCDs e para baixas energias na SCI, é feita através do procedimento de completar com Born (ou Born *closure*) [85], comentado no capítulo anterior. Esse procedimento foi realizado para energias até 12 eV na aproximação ETP e para as energias 20, 30 e 50 eV na aproximação ET. Os valores máximos para l_{SMC} ⁸ foi 3 para energias até 1,5 eV, 4 para energias entre 1,6 eV e 3,5 eV, 5 entre 4,0 eV e 5,8 eV, 6 para energias entre 5,9 eV e 7,5 eV e 7 para energias entre 8,0 eV e 12 eV. Na aproximação ET foi empregado $l_{SMC}=8, 9$ e 10 para as energias 20 eV, 30 eV e 50 eV, respectivamente. Deve-se ressaltar que os efeitos de longo alcance do momento de dipolo afetam apenas a magnitude da seção de choque, não alterando a posição das ressonâncias.

3.3 Resultados

Na figura 3.7 é apresentada a SCI calculada para o espalhamento elástico de elétrons por clorobenzeno, nas aproximações ETP e ETP+Born. Os presentes dados são comparados a dados experimentais de seção de choque total (SCT), obtidas por Makochekanwa e co-autores [73] para energias de impacto entre 0,4 e 1000 eV e por Lunt e co-autores [74] para baixas energias. Também é mostrada na figura 3.7 os dados teóricos obtidos para a mesma molécula pelo grupo espanhol empregando o método IAM-SCAR⁹ [87, 88]. Da SCI calculada, na aproximação ETP, nota-se uma estrutura mais pronunciada, em 0,7 eV, e outras duas estruturas em aproximadamente em 2,8 eV e 5,2 eV, além de uma quarta estrutura, mais larga, entre 9,0 e 10,0 eV. Ao corrigir a inclusão dos efeitos de longo alcance do momento de dipolo, com o procedimento de completar com Born, nota-se

⁸o valor máximo de l_{SMC} é determinado ao comparar as SCDs com e sem a correção de Born, de modo que elas sejam iguais em ângulos intermediários e altos, diferindo apenas na região a baixos ângulos.

⁹do inglês, *Independent Atom Model with Screening Correction Additivity Rule*. Os cálculos empregando o IAM-SCAR foram realizados pelo professor Gustavo García, da Espanha, como parte da colaboração que resultou no artigo [86].

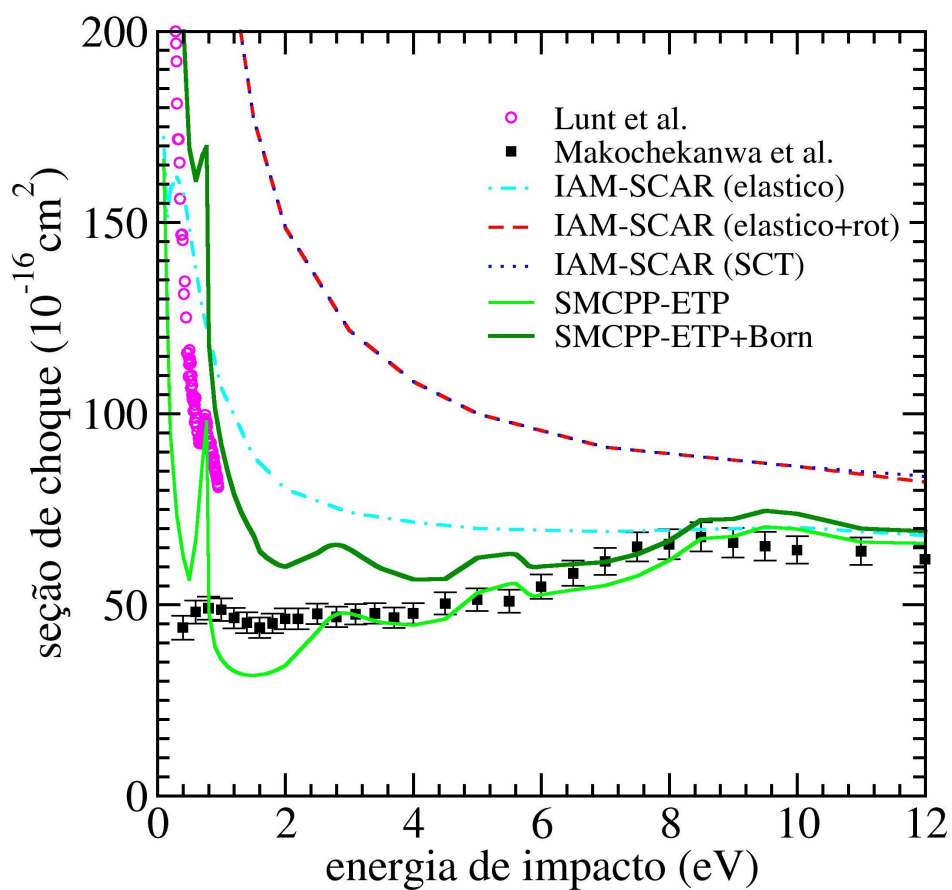


Figura 3.7: Comparação da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno com dados experimentais de seção de choque total de Makochekanwa *et al.* [73] e Lunt *et al.* [74] e dados teóricos obtidos com o método IAM-SCAR [86].

que a seção de choque aumenta sua magnitude, especialmente a baixas energias, onde os efeitos do momento de dipolo são mais pronunciados, porém essa correção não altera a posição das ressonâncias. Da comparação com os dados experimentais de seção de choque total, nota-se um excelente acordo com os dados obtidos por Makochekanwa e co-autores [73] para energias acima de 2 eV, e um acordo relativamente bom com os dados de Lunt e co-autores [74] para as energias menores. Quanto as estruturas presentes nas seções de choque, tem-se que a primeira estrutura, obtida teoricamente em 0,7 eV está em excelente acordo com as estruturas presentes nas SCTs experimentais, em 0,75 eV [74] e 0,8 eV [73]. Ainda, os dados de Makochekanwa e co-autores [73] apresentam uma segunda estrutura em 2,5 eV e um ombro aproximadamente em 5,0 eV, também em muito bom acordo com os resultados calculados que apresentam estruturas em 2,8 e 5,2 eV.

Para ajudar na caracterização das estruturas encontradas na SCI, na figura 3.8 é apresentada a decomposição por simetria da SCI de acordo com o grupo C_{2v} . Além dos resultados obtidos na aproximação ETP, também são apresentadas as seções de choque calculadas na aproximação estático-troca (ET). Esta aproximação, embora não represente a física do espalhamento em energias tipicamente menores que 10 eV, é de grande valia devido seu baixo custo computacional e por já apresentarem alguns fenômenos físicos de interesse como, por exemplo, as ressonâncias de forma. Quando são comparados os cálculos nas aproximações ET e ETP, nota-se que com a inclusão dos efeitos de polarização as ressonâncias passam para energias menores¹⁰.

Da figura 3.8, nota-se que a primeira estrutura presente na SCI é devido à sobreposição de duas estruturas presentes nas simetrias B_1 e A_2 , localizadas em 0,70 e 0,77 eV, respectivamente na aproximação ETP, e que apareciam em aproximadamente 2,5 eV na aproximação ET. Note que, com a substituição de um dos hidrogênios do benzeno por um átomo de cloro, era esperado que a dupla degenerescência do LUMO do benzeno fosse

¹⁰Pois com a inclusão dos efeitos de polarização, o potencial experimentado pelo elétrons do contínuo torna-se mais atrativo.

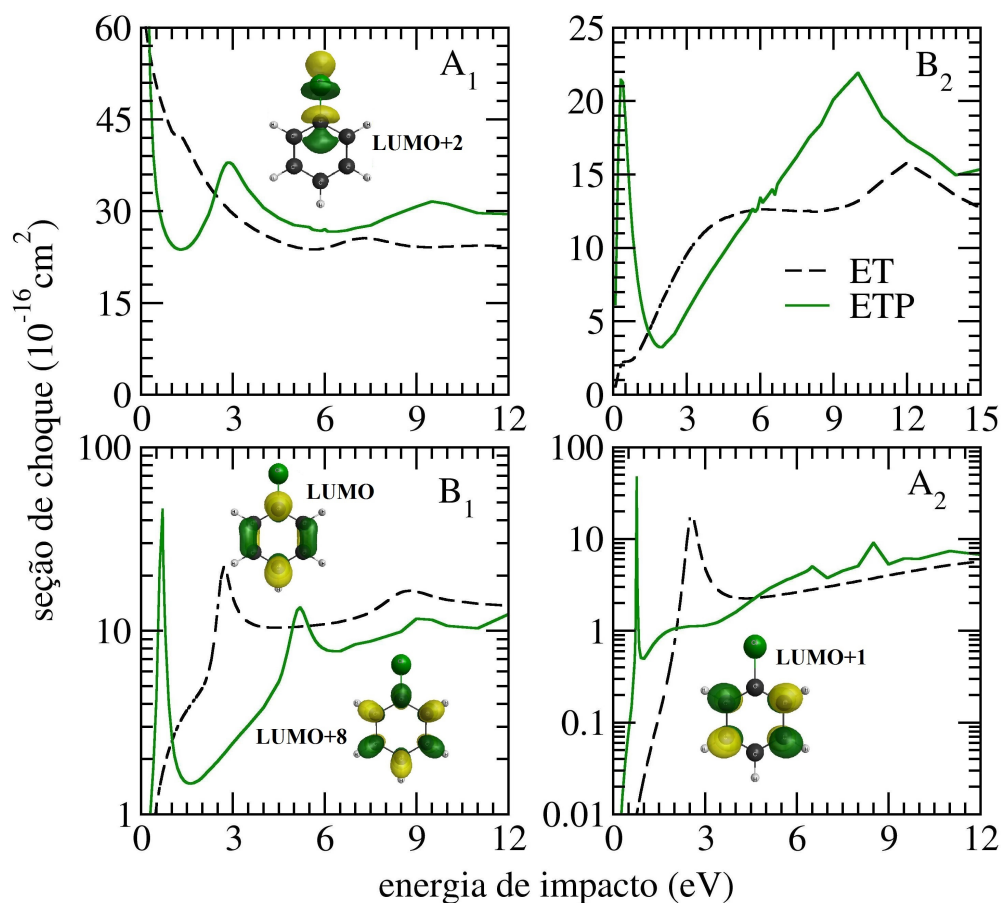


Figura 3.8: Decomposição da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno, de acordo com o grupo pontual de simetria C_{2v} . Também são apresentados os orbitais vazios que podem ser vistos, de forma pictórica, como o orbital que o elétron do contínuo passa a ocupar durante uma ressonância. Note que o LUMO (b_1), o LUMO+1 (a_2) e o LUMO+8 (b_1) tem carácter π^* , enquanto o LUMO+2 (a_1) tem carácter σ^* .

quebrada¹¹ e, desta forma, fossem obtidas duas ressonâncias na região de mais baixa energia, para a molécula de clorobenzeno. Porém, a SCI apresenta apenas uma estrutura nesta região de energia e, da decomposição por simetria, encontrou-se que estas ressonâncias são praticamente degeneradas, pois se apresentam em energias bastante próximas. Ainda, note que, tanto os resultados experimentais de seção de choque total quanto os de espectroscopia de transmissão eletrônica, reportam apenas uma ressonância nesta região de energia e, além disso, cálculos de estrutura eletrônica reportam o primeiro e o segundo orbital vazio de mais baixas energias (LUMO (b_1) e LUMO+1 (a_2), respectivamente) em energias bastante próximas (menos de 0,02 eV separam as energias desses dois orbitais). O único dado disponível na literatura que reporta duas ressonâncias nesta região energética é de Salický e co-autores [78] que reportaram as ressonâncias em 0,80 eV e 1,2 eV. Porém, note que os autores fizeram um estudo da dinâmica vibracional da formação das ressonâncias do clorobenzeno, assim, essa separação parece estar ligada a algum efeito vibracional, indicando, assim, a necessidade de um estudo teórico da dinâmica vibracional dessas ressonâncias.

A segunda estrutura presente na SCI em 2,8 eV pertence a representação irredutível A_1 e está relacionada ao aprisionamento do elétron incidente no orbital LUMO+2, que tem característica de um orbital do tipo σ^* . Note que, na aproximação ET esta ressonância aparece em aproximadamente 7,5 eV e, com a inclusão dos efeitos de polarização passa então, a se localizar em 2,8 eV. Ainda, percebe-se que o valor de 2,8 eV está em excelente acordo com os dados experimentais, tanto de SCT quanto de espectroscopia de transmissão eletrônica, que localizaram essa ressonância entre 2,42 eV e 2,6 eV [75, 76, 78]. Já a terceira ressonância do tipo π^* , pertencente à simetria B_1 , estava em aproximadamente 8,5 eV na aproximação ET e passou para 5,2 eV na aproximação ETP, em relativo bom acordo com os dados experimentais de 4,5 eV [75], 4,39 eV [76] e 4,6 eV [78]. Pictoricamente, esta ressonância pode ser vista como o aprisionamento do elétron do contínuo no

¹¹como foi visto para a molécula de piridina, obtida a partir da substituição de um grupo CH do benzeno por um átomo de nitrogênio [52].

orbital LUMO+8, caracterizado como π^* . Deve-se ressaltar que esta ressonância apresenta carácter misto de ressonância de forma e de caroço excitado, assim como a do benzeno e de outros derivados [18, 52, 89], devido a presença de estados excitados em energias próximas a da ressonância.

Nas figuras 3.9 e 3.10 são apresentadas as seções de choque diferenciais obtidas teoricamente e experimentalmente para o espalhamento elástico de elétrons por clorobenzeno. Os valores experimentais das SCDs estão tabelados na tabela 3.3, com as suas respectivas incertezas (dadas entre parênteses). Os resultados calculados são apresentados na aproximação ETP+Born nas energias de 8 e 10 eV e na ET+Born nas energias de 20, 30 e 50 eV. Como comentado anteriormente, devido ao fato de que na época das medidas ainda não estava implementada no aparato experimental a técnica do fluxo relativo, os dados experimentais precisaram ser normalizados aos dados teóricos. Para isso, foi adotado o mesmo procedimento realizado para a molécula de acetona [81], e os dados foram normalizados em 30° . Em 50 eV, os dados experimentais são apresentados normalizados aos resultados calculados empregando o método IAM-SCAR. Note que a normalização a 30° altera apenas a magnitude da SCD não alterando seu comportamento, como pode ser visto da comparação entre as figuras 3.6 e 3.9. Nota-se que as seções de choque diferenciais adquirem grande magnitude conforme o ângulo de espalhamento tende a zero. Esse comportamento é característicos de moléculas polares, cujos efeitos devido ao momento de dipolo são mais pronunciados no espalhamento a baixos ângulos. É observado um excelente acordo entre os resultados teóricos e experimentais, especialmente nas energias de 8 eV e 10 eV. Há, ainda, um acordo satisfatório nas outras energias. A diferença em magnitude entre as SCDs calculadas e experimentais nas energias maiores, como visto, por exemplo, a 30 eV, não deve causar nenhum grande incomodo ao leitor uma vez que o cálculo realizado é puramente elástico elástico. Já foi mostrado que ao abrir canais inelásticos nos cálculos, permite-se perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos, baixando a magnitude das SCDs calculadas e fazendo com que essas tendam aos dados

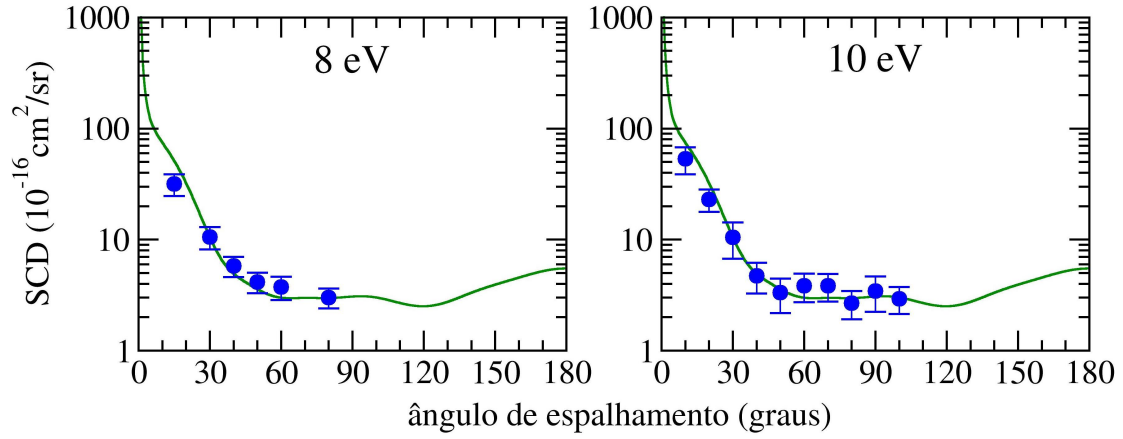


Figura 3.9: Seção de choque diferencial elástica teórica e experimental para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno para as energias de impacto 8,0 e 10 eV. Note que os dados experimentais foram normalizados aos dados teóricos em 30 °.

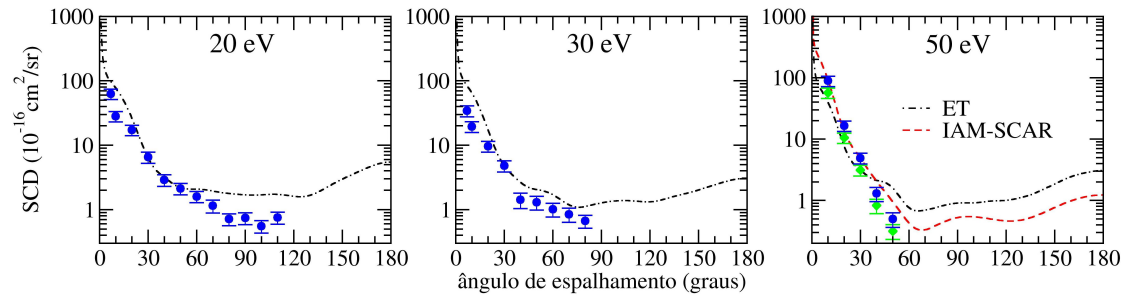


Figura 3.10: Seção de choque diferencial elástica teórica e experimental para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno para as energias de impacto 20, 30 e 50 eV. Os dados experimentais foram normalizados aos dados teóricos em 30 °. Na energia de 50 eV, os círculos azuis correspondem aos dados experimentais normalizados aos resultados calculados obtidos com o IAM-SCAR, enquanto os losangos verdes indicam os dados experimentais normalizados às curvas teóricas obtidas com o método SMC.

experimentais [90]. Em 50 eV os dados experimentais foram normalizados aos resultados teóricos obtidos com o SMC (losangos verdes) e com a SCD obtida com o IAM-SCAR (círculos azuis). Porém, pelo comportamento da seção de choque experimental e pelo fato de que nesta energia o IAM-SCAR é mais adequado para descrever o espalhamento de elétrons, escolheu-se reportar na tabela 3.3 os dados normalizados a SCD-IAM-SCAR.

Tabela 3.3: Dados tabelados para as SCDs experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno com os respectivos valores para as incertezas em parênteses. Os dados são apresentados em unidades de $10^{-16}\text{cm}^2/\text{sr}$.

ângulo	8,0 eV	10 eV	20 eV	30 eV	50 eV
7°			62,67(11,55)	34,18 (6,52)	88.97 (17,10)
10°		53,34 (14,66)	28,10 (5,15)	19,47 (3,67)	16.46 (3,13)
15°	31,69 (7,03)				
20°		23,02 (5,29)	17,22 (3,18)	9,63 (1,85)	4.90 (0,98)
30°	10,57(2,41)	0,49 (3,77)	6,52 (1,29)	4,79 (0,95)	1.29 (0,34)
40°	5,79 (1,19)	4,73 (1,47)	2,89 (0,60)	1,42 (0,38)	0.50 (0,13)
50°	4,16 (0,87)	3,33 (1,14)	2,13 (0,43)	1,29 (0,31)	
60°	3,75 (0,89)	3,84 (1,11)	1,60 (0,31)	1,01 (0,25)	
70°		3,84 (1,08)	1,15 (0,26)	0,84 (0,21)	
80°	3,02 (0,62)	2,69 (0,77)	0,71 (0,15)	0,66 (0,15)	
90°		3,45 (1,21)	0,74 (0,15)		
100°		2,94 (0,80)	0,55 (0,12)		
110°			0,75 (0,16)		

3.4 Resumo e conclusões

Neste capítulo foram apresentados resultados teóricos e experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno. Os resultados experimentais foram obtidos empregando o espectrômetro de perda de energia de elétrons de alta resolução, para energias de incidência entre 8 e 50 eV, enquanto os resultados calculados foram apresentados na aproximação ETP para energias até 12 eV e na aproximação ET para energias maiores. Devido ao fato de que a técnica do fluxo relativo não estava implementada no aparato experimental na época da medida, os dados experimentais foram normalizados aos re-

sultados teóricos no ângulo de 30 graus, como feito anteriormente para a molécula de acetona [81].

De forma geral, foi encontrado bom acordo entre as SCDs teóricas e experimentais e também, entre as SCI elástica calculada e os dados experimentais disponíveis na literatura. Na SCI foram encontradas três estruturas ressonantes em 0,7, 2,8 e 5,2 eV, em bom acordo com os dados experimentais. A primeira ressonância de forma, em aproximadamente 0,7 eV, e foi associada ao aprisionamento do elétron incidente nos dois primeiros orbitais vazios da molécula, que tem carácter π^* e são praticamente degenerados em energia. Embora haja um estudo experimental na literatura que reporta o aprisionamento do elétrons nos dois primeiros orbitais vazios em energias diferentes, deve-se ressaltar que este estudo leva em conta a dinâmica vibracional da formação dessas ressonâncias, enquanto os presentes resultados foram calculados na aproximação de núcleos fixos, empregando a geometria do estado fundamental. Assim, parece interessante a realização de um estudo teórico similar para a mesma molécula.

Capítulo 4

Resultados - Espalhamento de elétrons

Neste capítulo serão apresentadas as seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas. A primeira seção apresenta um estudo sistemático da descrição da polarização para a molécula de benzeno. Já na seção seguinte serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as moléculas 1,4-dioxano, ciclohexano e oxano. Finalmente, o capítulo é encerrado com a apresentação e discussão das seções de choque calculadas para as moléculas prolina e pirrolidina.

4.1 Espalhamento de elétrons por benzeno

Nesta seção serão apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento de elétrons de baixa energia por benzeno (C_6H_6), cuja estrutura é mostrada na figura 4.1. Essa molécula dispõe de resultados teóricos [91, 92] de seção de choque elástica e experimentais de seção de choque elástica [93] e de seção de choque total (SCT) [94–97]. Ainda, existem dados experimentais que fornecem a energia de formação das ressonâncias, como por exemplo um artigo de 1975 em que foram estudadas experimentalmente as formações

das ressonâncias para o benzeno e uma série de derivados nitrogenados [89]. O benzeno pertence ao grupo pontual de simetria D_{6h} e todos os artigos citados acima reportam para essa molécula duas ressonâncias de forma em baixas energias, sendo que a primeira é duplamente degenerada e pertence a representação irredutível E_{2u} . Experimentalmente essas ressonâncias foram detectadas em 1,15 eV e em 4,85 eV [89].

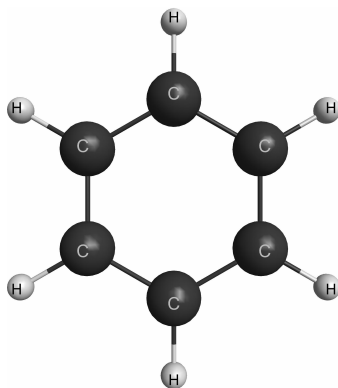


Figura 4.1: Estrutura geométrica da molécula benzeno. A geometria foi otimizada usando o pacote GAMESS[98] e as figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [99].

Teoricamente, os resultados disponíveis para a molécula de benzeno são um pouco mais escassos. Gianturco e Lucchese reportaram seções de choque calculadas onde indicaram a primeira e segunda ressonância do benzeno em 1,82 e 7,44 eV [92]. Já, no ano de 2000, foram reportadas seções de choque elástica para o espalhamento de elétrons por benzeno, calculadas com o método multicanal de Schwinger, que indicaram as ressonâncias em 2,3 e 8,3 eV [91]. Note que os dois resultados calculados disponíveis na literatura apresentam pouco acordo com os dados experimentais. Assim, esta parte do trabalho tem por objetivo discutir a descrição dos efeitos de polarização na caracterização das ressonâncias de forma e também comparar as seções de choque com os dados disponíveis na literatura a fim de discutir eventuais melhorias no acordo entre dados teóricos e experimentais.

Os cálculos de espalhamento foram realizados dentro do grupo pontual de simetria D_{2h} na geometria otimizada do estado fundamental da molécula. Para otimizar a geome-

tria foi empregada a base TZV++(2*d*,1*p*) na aproximação de Møller-Plesset de segunda ordem, utilizando o pacote GAMESS [98]. Com a geometria otimizada foi feita a descrição do alvo na aproximação de Hartree-Fock, empregando os pseudopotenciais para substituir os elétrons de caroço e, para os elétrons de valência, foram empregadas funções gaussianas cartesianas. Os expoentes e coeficientes utilizados neste cálculo para os átomos de C e H já foram apresentados nas tabelas 3.2 e 3.1. Além disso, também foram incluídas três funções extras, do tipo *s*, *p* e *d*, com coeficientes 0,144, 0,200 e 0,144, centradas no centro do anel benzênico.

Na aproximação ETP foram empregados MVOs [67] gerados num campo de carga +8, e na figura 4.2 são apresentados os três primeiros MVOs usados nos cálculos de espalhamento. Os dois primeiros são degenerados em energia e pertencem às representações irredutíveis a_u e b_u , enquanto o terceiro orbital pertence a representação irredutível b_{3g} . Neste cálculo foi empregado o critério de polarização dado pela equação (3.2) utilizando $\Delta = -0,85$ hartrees. Normalmente selecionam-se excitações do alvo com acoplamento de spin singlete para as simetrias puramente ressonantes e acoplamento de spin singlete e tripleto para as outras simetrias. Porém, a descrição da terceira ressonância π^* carece da inclusão de excitações do alvo com acoplamento de spin singlete e tripleto [18, 19], devido ao seu caráter misto de ressonância de forma e caroço excitado [89]. Assim, foram levadas em conta as excitações com spin singlete para as simetrias A_u e B_{1u} (tal que foram empregadas 6245 e 6378 CSFs para essas simetrias, respectivamente) e singlete e tripleto para as outras simetrias, tal que foram empregadas 14400 CSFs para a simetria A_g , 14417 CSFs para a B_{2u} , 14211 CSFs para a B_{1g} , 14245 CSFs para a B_{3u} , 12682 para a B_{3g} e 12510 para a B_{2g} . No total foram empregadas 95088 CSFs ¹.

Na figura 4.3 são apresentadas as SCIs calculadas para o espalhamento de elétrons por benzeno na aproximação ETP para energias de incidência até 12 eV. As seções de choque calculadas são comparadas aos dados experimentais de seção de choque elástica

¹No primeiro cálculo [91], os autores empregaram 8788 CSFs no total.

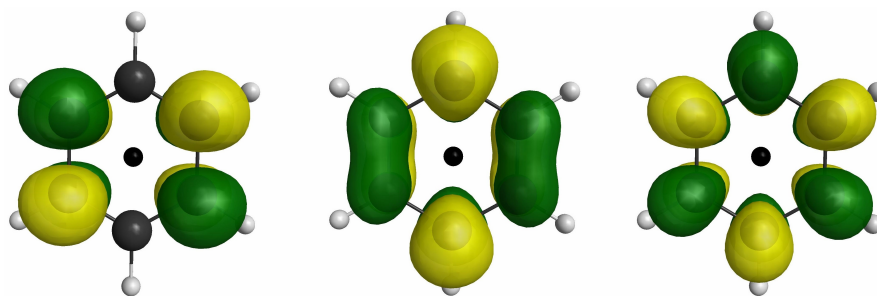


Figura 4.2: Representação gráfica dos MVOs empregados nos cálculos de espalhamento. Os dois primeiros orbitais possuem a mesma energia e pertencem às simetrias b_{1u} e a_u respectivamente, o terceiro MVO pertence à simetria b_{3g} .

de Cho *et al.* [93] e seção de choque total de Mozejko *et al.* [94], Sueoka [95], Gulley *et al.* [96] e Makochekanwa *et al.* [97], no painel superior, enquanto a comparação com os resultados teóricos de Bettega *et al.* [91] e de Gianturco e Lucchese [92], é mostrada no painel inferior da mesma figura.

Os resultados apresentados na figura 4.3 foram obtidos na aproximação ETP e diferem entre eles apenas na descrição da primeira ressonância. O cálculo rotulado como ETP 1 foi obtido usando a descrição feita acima, enquanto os resultados na aproximação ETP 2 foram calculados empregando um esquema de polarização mais compacto para as simetrias A_u e B_{1u} . Originalmente, neste esquema são consideradas todas as excitações, com acoplamento de spin singlete, pertencentes à representação irredutível totalmente simétrica e considerado apenas o primeiro MVO como orbital de espalhamento [100]. Aqui foi feito um procedimento análogo, porém foram considerados os dois primeiros MVOs, degenerados em energia, como orbital de espalhamento e foram consideradas todas as excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto. Inicialmente pode-se destacar duas estruturas nas seções de choque, localizadas em 1,8 eV e 4,85 eV, respectivamente, nos resultados obtidos com o cálculo ETP 1. No cálculo ETP 2 a primeira ressonância está localizada em 1,4 eV. Deve-se notar que a estrutura em 4,85 eV apresenta um excelente acordo com os dados experimentais de seção de choque total que apresentam um ombro nessa região. Quanto à primeira ressonância, os dados de SCT apresentam esta estru-

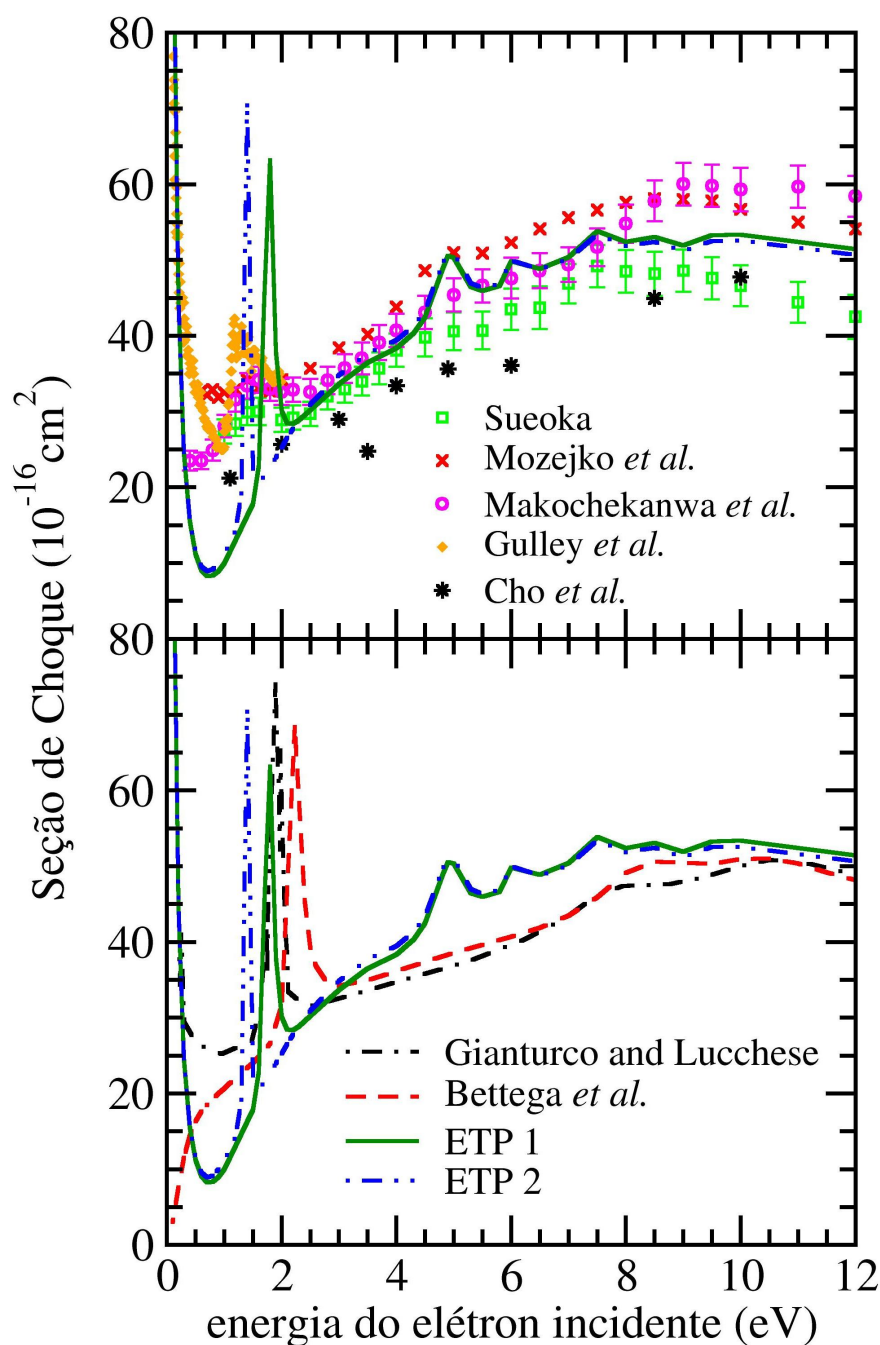


Figura 4.3: SCI para o espalhamento de elétrons por benzeno. São apresentados dois resultados calculados, ETP 1 e ETP 2 que diferem pela descrição da ressonância de mais baixa energia, e comparados a dados experimentais de Cho *et al.* [93] Mozejko *et al.* [94], Sueoka [95], Gulley *et al.* [96] e Makochekanwa *et al.* [97], no painel superior, e aos resultados teóricos de Bettega *et al.* [91] e de Gianturco e Lucchese [92], no painel inferior.

tura em 1,4 eV, exceto pelos dados de Gulley e co-autores que apontam esta ressonância em 1,17 eV [96]. Ainda, pode-se destacar a forte subida na seção de choque ETP para baixas energias, que está em acordo com os dados experimentais de SCT na mesma faixa de energia [96], e pode indicar a presença de um estado virtual para o espalhamento de elétrons por benzeno. Já em aproximadamente 0,7 eV, nota-se que a SCI na aproximação ETP passa por uma região de mínimo, o que pode indicar a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend. Tanto o possível estado virtual quando o mínimo serão discutidos mais adiante, fazendo uso da seção de choque e autofase para onda parcial s . Já da comparação entre os resultados teóricos apresentados aqui e os disponíveis na literatura, nota-se que houve uma melhora na descrição dos efeitos de polarização, uma vez que foram obtidas posições de ressonâncias em melhor acordo com os dados experimentais e, ainda, os presentes resultados indicam a forte subida na seção de choque para energias tendendo a zero. Ainda, quando comparados os dois conjuntos de dados obtidos com o método SMC, os apresentados aqui e os obtido por Bettega e co-autores [91], nota-se que com a melhor descrição da polarização, além da melhora na descrição das ressonâncias, a SCI também apresenta a forte subida, indicando um estado virtual e o mínimo, não presentes nos dados antigos [91].

Na figura 4.4 é apresentada a decomposição da SCI de acordo com o grupo pontual de simetria D_{2h} . Desta figura nota-se que a estrutura em menor energia presente na SCI é a sobreposição das estruturas presentes nas simetrias A_u e B_{1u} . Na aproximação ET elas estão localizadas em 3,0 eV e, quando são incluídos os efeitos de polarização, elas ficam localizadas em 1,8 eV, na aproximação ETP 1 e 1,4 eV, na ETP 2. Essa estrutura está relacionada com a primeira ressonância do benzeno que foi obtida experimentalmente em 1,15 eV [89] e é associada ao primeiro orbital vazio, que é duplamente degenerado (simetria E_{2u} do grupo D_{6h}). Como os cálculos de espalhamento foram realizados no grupo D_{2h} , a degenerescência é quebrada em partes: os orbitais responsáveis por essa ressonância estão em duas simetrias diferentes, mas ainda com a mesma energia. Já a

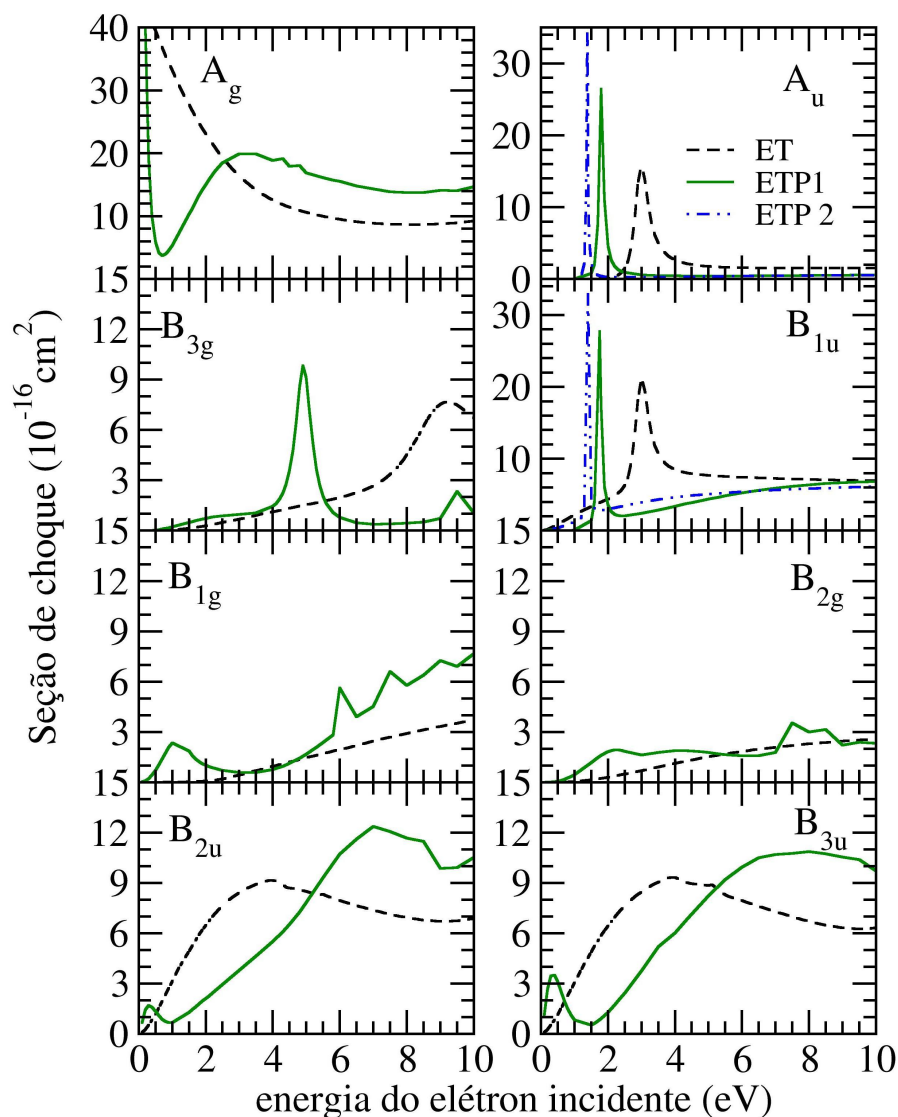


Figura 4.4: Decomposição da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por benzeno de acordo com o grupo pontual de simetria D_{2h} . As seções de choque foram calculadas nas aproximações ET e ETP (ETP 1 e ETP 2 diferem apenas pela descrição da ressonância de menor energia, nas simetrias A_u e B_{1u}). Da decomposição por simetria, nota-se que a forte subida na SCI e o mínimo são devidos a simetria A_g . A primeira estrutura em 1,8 eV, na aproximação ETP 1 (1,4 eV, na ETP 2), é devido a sobreposição das estruturas presentes nas simetrias A_u e B_{1u} . A ressonância em 4,8 eV pertence à simetria B_{3g} .

segunda estrutura presente na seção de choque, em aproximadamente 9,5 eV na aproximação ET e em 4,8 eV na aproximação ETP, pertence a simetria B_{3g} e corresponde a segunda ressonância, obtida experimentalmente em 4,85 eV [89]. Nota-se, para essa ressonância, um excelente acordo entre teoria e experimento. Ainda na figura 4.4 é notado que a forte subida na seção de choque e o mínimo em aproximadamente 0,7 eV, que serão discutidos mais adiante, são devidos à representação irredutível totalmente simétrica A_g , do grupo D_{2h} .

A fim de investigar a discrepância entre resultados calculados e experimentais para a posição da primeira ressonância de forma, foram realizados alguns cálculos adicionais para a simetria A_u , empregando diferentes esquemas de polarização. Foram realizados cálculos empregando dois tipos de orbitais virtuais, os orbitais virtuais aprimorados (IVOs) e os modificados (MVOs) com diferentes números de configurações. A princípio foi utilizado o critério dado pela equação (3.2) com diferentes valores de Δ tal que foram empregados de quase 3 mil a mais de 14 mil configurações. Então, foram realizados cálculos similares empregando MVOs com 4703 e 6178 configurações. Finalmente, foi empregado um critério diferente de polarização em que são consideradas todas as excitações, com acoplamento de spin singleto, pertencentes à representação irredutível totalmente simétrica e apenas o orbital ressonante como orbital de espalhamento [100]. Neste caso, como a primeira ressonância é duplamente degenerada, foram empregados os dois primeiros MVOs como orbital de espalhamento, tal que o cálculo foi realizado com 903 configurações. Também foi realizado um cálculo empregando o mesmo critério, porém com excitações do tipo singleto e tripleto, totalizando 1797 configurações (ETP 2). Na tabela 4.1 foram compilados os principais detalhes dos cálculos e a posição da ressonância obtidas por eles e na figura 4.5 são apresentados alguns desses resultados. Ao longo do próximo parágrafo, será usado o tipo de orbital e o número de configurações empregado para se referir ao cálculo, com exceção dos dois cálculos já apresentados anteriormente, que continuarão com as legendas ETP 1 e ETP 2.

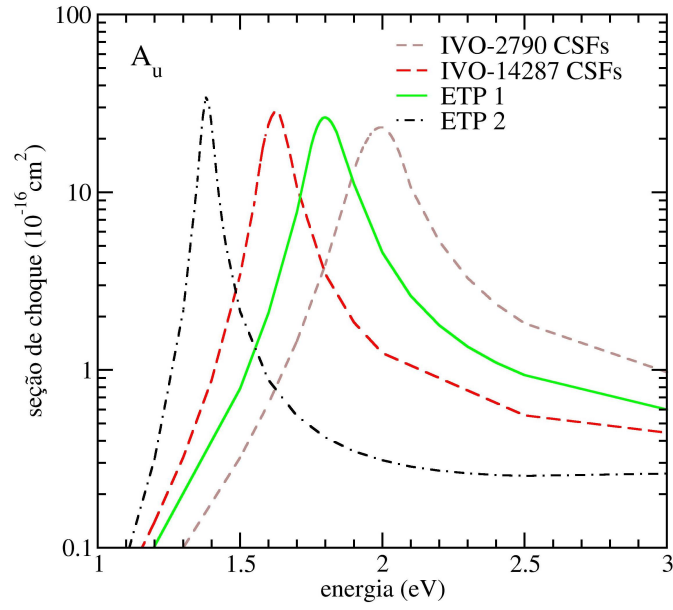


Figura 4.5: SCs calculada empregando diferentes aproximações para descrever a simetria ressonante A_u .

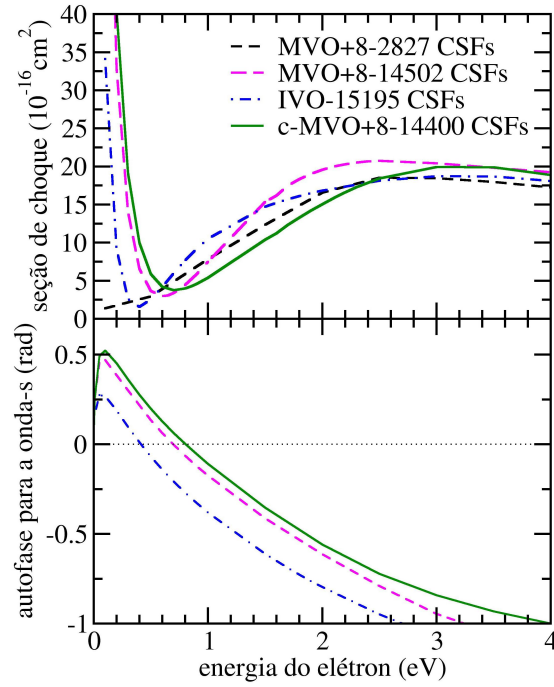


Figura 4.6: Seção de choque para $l = 0$ (onda parcial s) e respectiva autofase para o espalhamento de elétrons por benzeno.

Tabela 4.1: Detalhes dos diferentes cálculos realizados e posição calculada (em eV) para a primeira ressonância π^* do benzeno.

tipo	NCSFs	π^*
IVO	2790	1,99
IVO	4827	1,84
IVO	6126	1,80
IVO	10264	1,67
IVO	14287	1,63
MVO	903	1,99
MVO	4703	1,83
MVO	6178	1,80
MVO (ETP 1)	6245	1,80
MVO (ETP 2)	1797	1,40

Da tabela 4.1 e da figura 4.5 nota-se que com o cálculo MVO-903 a ressonância fica localizada em 1,99 eV, na mesma energia que o cálculo IVO-2790. Ao aumentar o número de configurações para mais de 4 mil, no cálculo IVO-4827 a ressonância é estabilizada em 0,15 eV. Ao trocar os IVOs por MVOs, mas mantendo o mesmo número de configurações a ressonância fica aproximadamente na mesma posição, em pouco mais de 1,8 eV. Aumentando o número de configurações incluídas no cálculo para pouco mais de 6 mil configurações, a ressonância fica localizada em 1,8 eV, tanto no cálculo empregando IVOs quanto nos dois cálculos empregando MVOs. Também foram realizados dois cálculos empregando IVOs, com 10264 e 14287 configurações e, nestes, a ressonância foi localizada em 1,67 e 1,63 eV. Finalmente, o cálculo ETP 2, em que foram consideradas excitações do alvo com acoplamento de spin singleto e tripleto, coloca a ressonância em 1,4 eV, bastante próximo do resultado experimental de ETS em 1,15 eV [89] e junto da estrutura ressonante que aparece nas seções de choque totais experimentais [94, 95]. Alguns desses cálculos foram realizados também para a simetria B_{1u} e apresentaram resultados completamente análogos.

Para a caracterização tanto da forte subida, a baixas energias, quanto do mínimo presentes na seção de choque, é apresentada na figura 4.6 a seção de choque e autofase

para a onda s ($l = 0$). Nesta, é notada que a seção de choque para $l = 0$ se anula em 0,7 eV e, justamente nessa energia, sua respectiva autofase muda de sinal, passando de positiva para negativa. O comportamento da autofase indica que o mínimo de Ramsauer-Townsend surge devido ao cancelamento das partes atrativa (os potenciais estático e de polarização) e repulsiva (devido a antissimetria da função de onda, imposta pelo princípio da exclusão de Pauli) do potencial de interação efetivo. Assim, em energias menores que 0,7 eV o potencial experimentado pelo elétron do contínuo é atrativo (correspondendo a autofase para $l = 0$ positiva) enquanto para energias maiores que 0,7 eV o potencial é repulsivo (região em que a autofase é negativa).

Ainda, note que o forte crescimento da SCI é devido a onda- s e esse comportamento indica a presença de um estado virtual. Idealmente, um estado virtual é caracterizado pela seção de choque para $l = 0$ tendendo ao infinito enquanto respectiva autofase vai a $\pi/2$. Para corroborar a presença de um estado virtual pode-se calcular o comprimento de espalhamento: se este for negativo então é confirmada a presença do estado virtual. Para isso é feita uma extrapolação da equação (2.61) [101], tal que foi obtido que o comprimento de espalhamento é $-10,2 a_0$, corroborando, portanto, o estado virtual.

Na figura 4.6 também são apresentadas as seções de choque e autofases para a onda- s obtidas em três outras aproximações. Um cálculo empregando MVOs com menos de 3000 configurações, compatível com o cálculo anterior empregando o método SMC. Desse resultado, nota-se que a ausência da discussão do estado virtual e do mínimo de Ramsauer-Townsend no artigo anterior é devida ao cálculo apresentado ter espaço de configurações limitado, pela pouca disponibilidade de recurso computacional na época. Os outros dois cálculos empregam aproximadamente o mesmo número de configurações empregados no presente resultado, mas diferem pelo tipo de orbital usado: em um deles foram empregados orbitais virtuais aprimorados (IVOs) e em outro, MVOs obtidos sem o emprego das funções extras no centro do anel. Nota-se, da comparação entre as três seções de choque obtidas com aproximadamente 15 mil configurações, que o uso de MVOs

descreve melhor o estado virtual e o mínimo, embora não tenham apresentado melhora significativa na descrição da ressonância de baixa energia. Ainda, a mesma conclusão pode ser tirada da comparação entre os dois resultados empregando MVOs, com e sem a inclusão das funções extras no centro do anel. Essas funções, embora não contribuam para a estabilização da ressonância, são importantes na descrição dos efeitos de polarização em energias mais baixas, onde estão presentes o estado virtual e o mínimo de Ramsauer-Townsend.

Na figura 4.7 são apresentadas as seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por benzeno para energias até 10 eV. As SCDs são apresentadas na aproximação ETP e comparadas com dados experimentais [93] disponíveis na literatura. No primeiro quadro, nota-se um desacordo entre os dados teóricos (curva verde e cheia) e experimentais (círculos pretos) em 2,0 eV. Porém, deve-se notar que, de acordo com os presentes dados teóricos, a seção de choque em 2,0 eV está próxima da região da ressonância enquanto, experimentalmente, os resultados a 2 eV já estão fora da região da ressonância. A fim de validar este argumento, foram incluídos, na mesma figura, os dados experimentais obtidos em 1,1 eV, que apresentam melhor acordo com os dados calculados a 2,0 eV. Ainda, também foram obtidas as seções de choque diferenciais com o cálculo empregando o esquema ETP 2, em 1,5 eV, na região da ressonância, e em 2,0 eV, fora da região da ressonância. Nota-se que a SCD em 1,5 eV apresenta bom acordo com o resultado a 2,0 eV no cálculo ETP 1. Já o resultado calculado a 2,0 eV, com a aproximação ETP 2, apresenta melhor acordo com os dados experimentais a 2,0 eV. Da comparação dos resultados teóricos e experimentais para as outras energias, nota-se que em geral há um bom acordo, especialmente para energias de 3,0 e 4,8 eV.

Condensando os resultados obtidos para o benzeno, pode-se destacar a presença de um estado virtual, com comprimento de espalhamento de $-10,3 a_0$ e um mínimo de Ramsauer-Townsend em 0,7 eV, não visto pelo resultado anterior, disponível na literatura. Ainda, foi encontrado um bom acordo com os dados experimentais, podendo

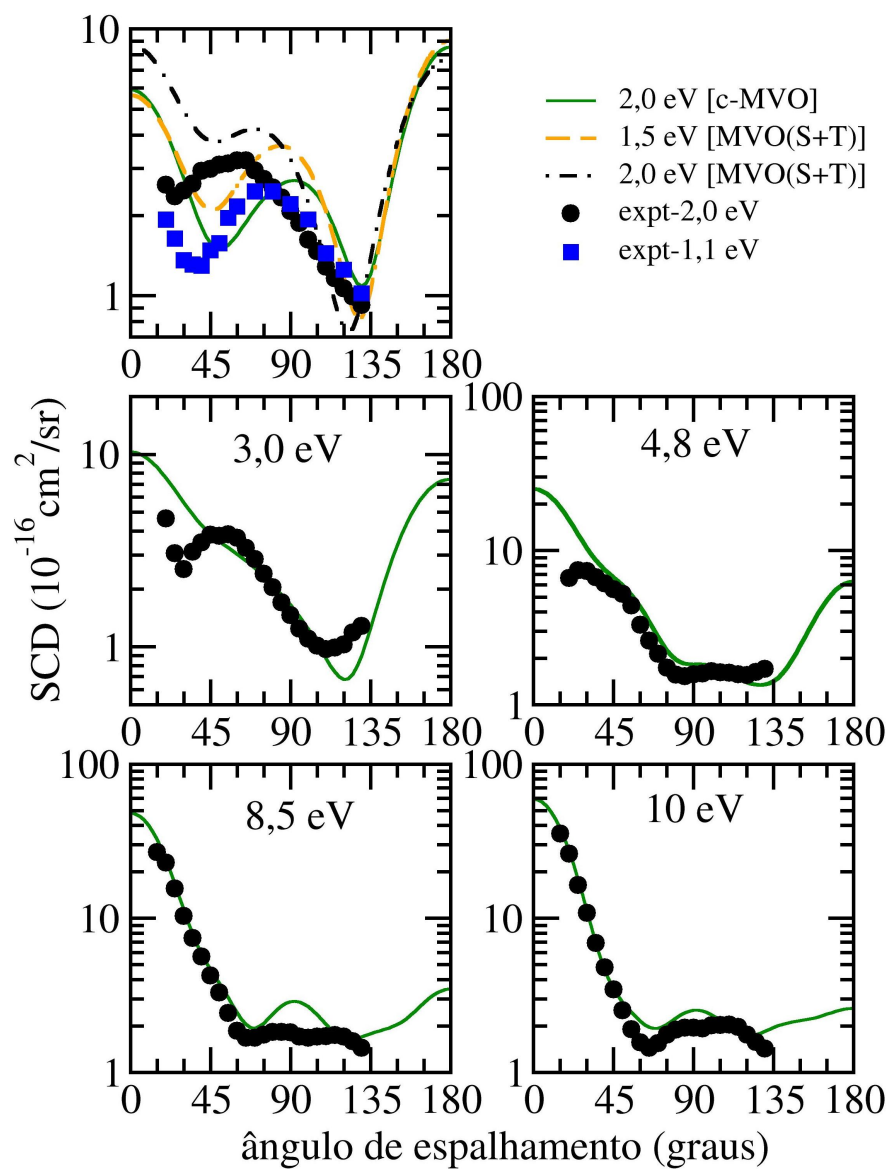


Figura 4.7: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por benzeno para energias entre 2,0 e 10 eV.

destacar o comportamento a da SCI elástica a baixas energias em muito bom acordo com os dados de SCT [96] e a posição da segunda ressonância em excelente acordo com o dado experimental de ETS [89] e com a posição da segunda estrutura presente nas SCTs [94, 95]. Já a primeira ressonância, em 1,8 eV, apresenta pouco acordo com os dados experimentais. O acordo melhora quando comparados os resultados teóricos obtidos levando em conta excitações do alvo com acoplamento de spin singleto e tripleto. Como visto, os cálculos realizados no nível de aproximação ETP, incluindo excitações do alvo apenas com acoplamento de spin singleto, parecem convergir para um valor ainda distante do dado experimental, independente de quantas configurações são incluídas nos cálculos.

4.2 Espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano, ciclohexano e oxano

Nesta seção serão estudadas as diferenças ou similaridades existentes nas seções de choque de moléculas que diferem apenas pela substituição de um ou dois grupos CH_2 por um ou dois átomos de oxigênio. Para isso, foram estudadas as moléculas ciclohexano (C_6H_{12}), oxano ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), também chamada de tetraidropirano, e 1,4-dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). As três moléculas são cíclicas, com seis átomos na base e as duas últimas podem ser obtidas da primeira a partir da substituição de um grupo CH_2 por um átomo de oxigênio, no caso do oxano, e dois grupos de CH_2 por dois átomos de O nas posições 1 e 4, formando o 1,4-dioxano. Na figura 4.8 são apresentadas as estruturas geométricas das três moléculas.

Inicialmente foi estudada a interação de elétrons com moléculas de 1,4-dioxano, cuja principal motivação foi a comparação com dados teóricos e experimentais disponíveis em uma então recente publicação [102], que apresentava resultados experimentais e teóricos, obtidos empregando o método da matriz-R, para baixas energias, e o método IAM-SCAR, usado para altas energias, para o espalhamento de elétrons por essa molécula. Além da

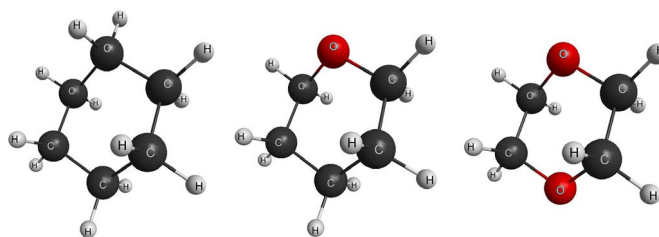


Figura 4.8: Estrutura geométrica das moléculas ciclohexano, oxano e 1,4-dioxano. Note que as moléculas oxano e o 1,4-dioxano podem ser obtidas a partir do ciclohexano a partir da substituição de um ou dois grupos CH_2 por átomos de oxigênio. As três moléculas são mais estáveis na conformação de cadeira.

comparação com os dados disponíveis para a mesma molécula, houve também o intuito de comparar os dados obtidos para o 1,4-dioxano com dados disponíveis para o benzeno e pirazina, devido as três moléculas constituírem, a princípio, um conjunto de moléculas semelhantes. Em especial, destacam-se os fatos de que as três moléculas são cíclicas com seis átomos na base e não apresentam momento de dipolo. Ainda, pode-se argumentar que tanto a pirazina quanto o 1,4-dioxano podem ser vistas como derivadas do benzeno a partir da substituição de dois grupos CH nas posições 1 e 4 por átomos de nitrogênio, para formar a pirazina, e por átomos de oxigênio para formar o 1,4-dioxano. Na figura 4.9 são apresentadas esquematicamente as moléculas benzeno, pirazina e 1,4-dioxano. Porém, deve-se ressaltar algumas diferenças, como por exemplo o fato de que a molécula de 1,4-dioxano é uma cadeia saturada enquanto o benzeno e a pirazina são insaturadas ². Além disso, benzeno e pirazina são moléculas planares enquanto o 1,4-dioxano apresenta a conformação de cadeira como mais estável, em que um dos oxigênios está deslocado para cima do plano formado pelos quatro carbonos e o outro para baixo.

Na subseção a seguir serão apresentados os detalhes de cálculos e resultados obtidos para o 1,4-dioxano. Suas seções de choque serão comparadas a dados disponíveis para o benzeno e pirazina, além de comparadas aos resultados disponíveis para a mesma

²uma molécula saturada possui os carbonos ligados apenas com ligações simples, e as outras ligações são preenchidas por átomos de hidrogênio; já uma molécula insaturada possui duplas ou triplas ligações entre os átomos de carbono.

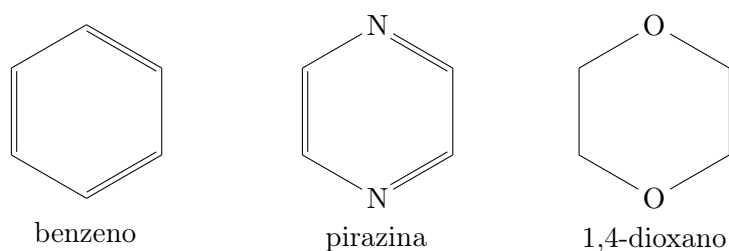


Figura 4.9: Representação esquemática das moléculas benzeno, pirazina e 1,4-dioxano.

molécula.

4.2.1 Espalhamento de elétrons por 1,4-Dioxano

Os cálculos de espalhamento foram efetuados na geometria otimizada no estado fundamental da molécula. Para a otimização da geometria foi utilizado o pacote GAMESS [98], no grupo de simetria C_{2h} e usando teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Foi empregada a base TZV++(2d,1p) como disponível no GAMESS. É importante ressaltar que a geometria de equilíbrio é na conformação de cadeira, com os quatro carbonos da molécula contidos em um plano, enquanto os oxigênios estão fora do plano. Com a geometria otimizada, é feita a descrição do alvo na aproximação Hartree-Fock. Nesta etapa são empregados pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter para descrever os elétrons de caroço e funções do tipo gaussianas cartesianas para descrever os elétrons de valência. Foram usadas seis funções do tipo s , cinco funções do tipo p e uma função do tipo d em cada átomo de carbono e cinco funções do tipo s , cinco do tipo p e três do tipo d em cada átomo de oxigênio. Nos hidrogênios foram usadas três funções do tipo s e uma do tipo p . Os expoentes e os coeficientes usados no H e os expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas nos átomos de C são os mesmos apresentados no capítulo anterior, nas tabelas 3.2 e 3.1 e na tabela 4.2 são apresentados os coeficientes usados nos átomos de oxigênio.

Nos cálculos realizados na aproximação ETP foram empregados IVOs [66] para representar os orbitais de partícula e de espalhamento. O critério de polarização adotado

Tabela 4.2: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos átomos de Oxigênio.

Tipo	O
<i>s</i>	16,05878
<i>s</i>	5,920242
<i>s</i>	1,034907
<i>s</i>	0,316843
<i>s</i>	0,065203
<i>p</i>	10,14127
<i>p</i>	2,783023
<i>p</i>	0,841010
<i>p</i>	0,232940
<i>p</i>	0,052211
<i>d</i>	1,698024
<i>d</i>	0,455259
<i>d</i>	0,146894

é dado pela equação (3.2), em que foi usado $\Delta = 1,95$ hartrees e consideradas todas as excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto, tal que foram empregadas 10502 configurações para as simetria A_g e B_u , 10426 para a simetria A_u e 10417 para a B_g .

Na figura 4.10 é apresentada a seção de choque integral (SCI) calculada para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano. Os dados são apresentados nas aproximações ET e ETP para energias até 30 eV e comparados à SCI obtida com o método da matriz-R [102]. Nota-se uma estrutura na SCI na aproximação ET entre 11 e 12 eV que se move para energias mais baixas na aproximação ETP, ficando em aproximadamente 8,5 eV. Ainda, há um bom acordo entre os dois conjuntos de dados calculados, os apresentados aqui, obtidos com o SMCPP, e os obtidos com o método da matriz-R, que colocam a estrutura aproximadamente em mesma energia. Além dessa estrutura, a SCI obtida com a matriz-R apresenta uma outra estrutura em aproximadamente 1 eV, classificado como não ressonante. Ainda, com respeito a SCI obtida na aproximação ETP, nota-se uma forte queda em baixas energias tanto nos resultados apresentados aqui quanto nos obtidos com o método da matriz-R. Este comportamento pode indicar a presença de uma

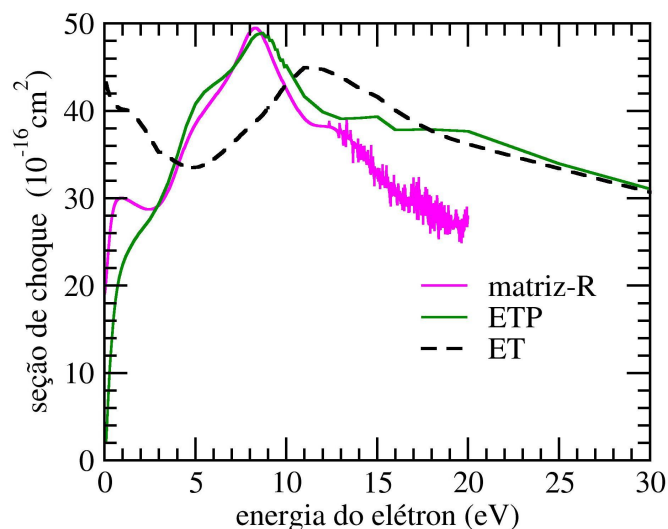


Figura 4.10: Seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano. Os resultados são apresentados nas aproximações ET e ETP para energias até 30 eV e comparados a resultados obtidos com o método da matriz-R [102].

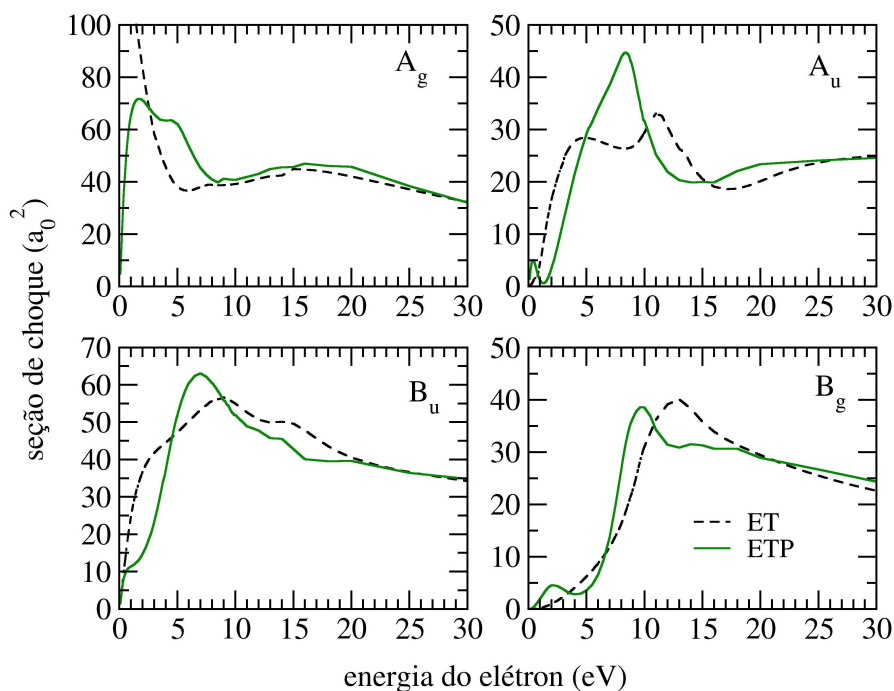


Figura 4.11: Decomposição por simetria da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano de acordo com o grupo C_{2h} . Os resultados são apresentados nas aproximações ET e ETP para energias até 30 eV. Estruturas ressonantes presentes nas simetrias B_u (em 7,0 eV), A_u (em 8,4 eV) e B_g (em 9,8 eV).

mínimo de Ramsauer-Townsend.

Na figura 4.11 é apresentada a decomposição por simetria da SCI, de acordo com o grupo C_{2h} . Na simetria A_g são notadas duas estruturas abaixo de 6 eV que foram classificadas como não-ressonantes, uma vez que a análise da autofase não apresentou evidência do aprisionamento temporário do elétron do contínuo nessa região energética. Já com respeito a estrutura presente na SCI da figura 4.10, centrada entre 8,0 e 9,0 eV, nota-se que se trata da sobreposição de três estruturas pertencentes às simetrias B_u , A_u e B_g e localizadas em 7,0 eV, 8,4 eV e 9,8 eV respectivamente. O leitor deve notar que essas estruturas aparecem nos cálculos na aproximação ET e se deslocam para menores energias quando incluídos os efeitos de polarização. Esse comportamento é esperado, uma vez que a inclusão da polarização torna o potencial de interação elétron-molécula mais atrativo. Os cálculos com a matriz-R indicaram apenas duas ressonâncias, pertencendo às simetrias B_g em 8,3 eV e A_u em 8,36 eV.

Como comentado acima, a forte queda na seção de choque em baixas energias sugere a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend. Para investigar esse ponto, foi obtida a seção de choque para onda-s ($l = 0$) e sua respectiva autofase, que são apresentadas na figura 4.12. A partir desta figura, percebe-se que em energia bastante baixa a seção de choque para $l = 0$ assume valor nulo na mesma energia em que sua respectiva autofase passa por zero e muda de sinal, passando de positiva para negativa. Como visto na seção anterior, para a molécula de benzeno, esta é a característica de um mínimo de Ramsauer-Townsend, localizado em 0,05 eV, para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano.

Nas figura 4.13 e 4.14 são apresentadas as seções de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por 1,4-dioxano para energias entre 2,0 eV e 30 eV. Aqui os presentes resultados, também apresentados nas aproximações ET e ETP, são comparados a resultados calculados obtidos com a matriz-R e a dados experimentais para a molécula 1,4-dioxano [102]. Nota-se que, para baixas energias, as SCDs nas aproximações ET e ETP diferem bastante, devido à grande importância da descrição

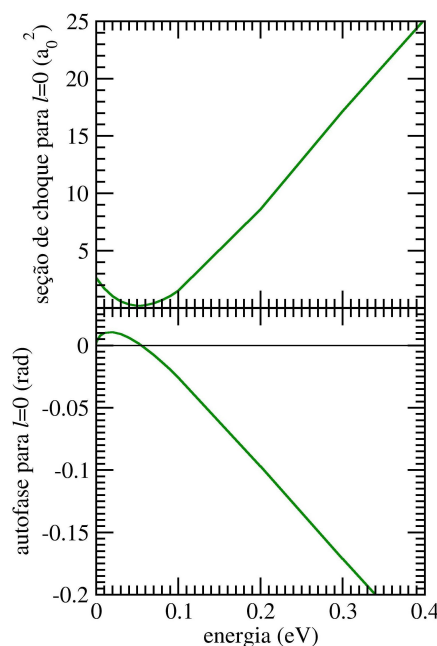


Figura 4.12: Seção de choque para $l=0$ e respectiva autofase para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano.

dos efeitos de polarização nessa região. Uma vez que o elétron passa mais vagarosamente pela região da molécula é de fundamental importância levar em conta os efeitos de polarização da nuvem eletrônica devido a presença do elétron do contínuo. Já para energias maiores esses efeitos são desprezíveis, sendo apenas a aproximação ET suficiente para a descrição do espalhamento. Da comparação entre os dois conjuntos de SCDs calculadas, obtidos neste trabalho com o SMCPP e os obtidos com a matriz-R, observa-se que os dois métodos apresentam resultados consistentes e se assemelham bastante, principalmente para energias até 10 eV. Para energias acima de 10 eV os dois conjuntos de dados passam a ter comportamento oscilatório diferentes, porém, deve-se notar que para 20 eV, por exemplo, a SCD obtida com o SMCPP apresenta o mesmo comportamento dos dados experimentais. Da comparação dos dados calculados, aqui apresentados, com os dados experimentais [102] nota-se, de forma geral, um bom acordo. A diferença em magnitude entre as SCDs calculadas e experimentais é devido ao cálculo incluir apenas

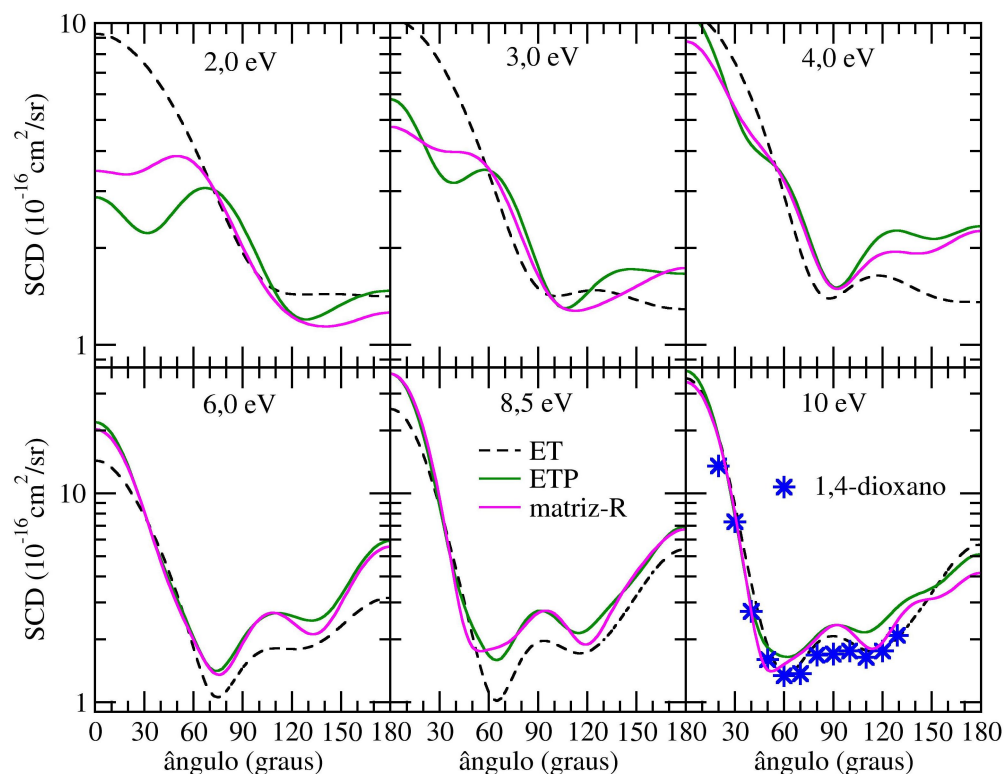


Figura 4.13: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano para energias entre 2,0 e 10 eV, comparadas as resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura [102].

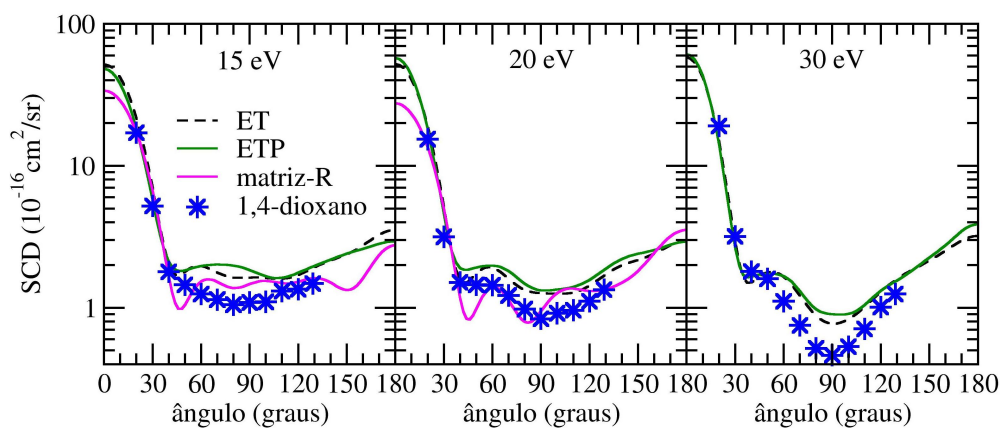


Figura 4.14: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano para energias entre 15 e 30 eV, comparadas as resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura [102].

o canal elástico, não permitindo, portanto, fluxo entre os canais inelásticos, importante para energias maiores. Já foi mostrado que ao incluir canais inelásticos nos cálculos as SCDs elásticas calculadas tendem aos valores experimentais [90].

Ainda, é apresentada na figura 4.15 uma comparação entre as SCDs para o 1,4-dioxano com dados experimentais para o benzeno [93] e a pirazina [103]. Desta figura, nota-se

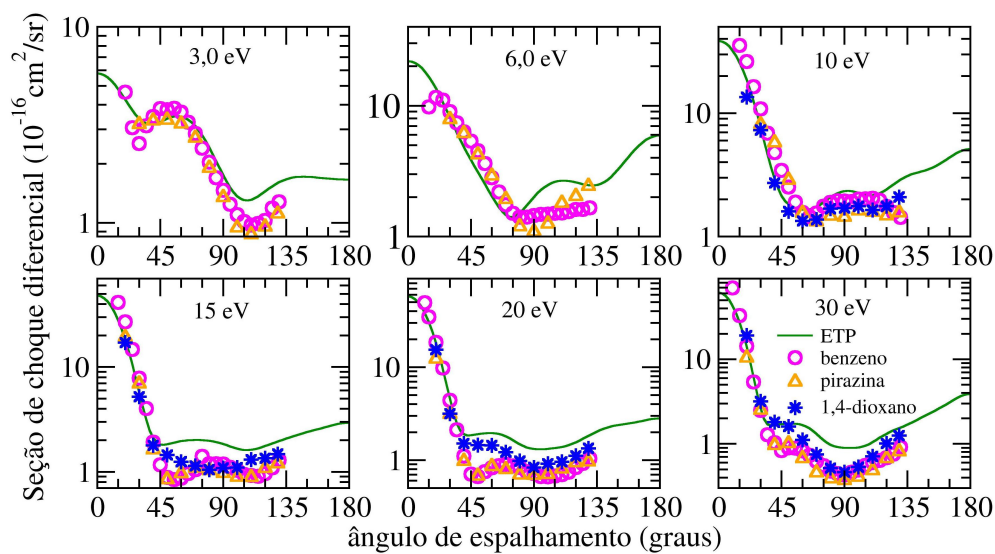


Figura 4.15: Comparação da seção de choque diferencial do 1,4-dioxano com as do benzeno e da pirazina.

que, de forma geral, as seções de choque do benzeno e da pirazina concordam mais entre si do que com as do 1,4-dioxano. De fato, já foi mostrado que as seções de choque do benzeno e dos derivados nitrogenados, piridina, pirimidina e pirazina concordam entre si, independente da troca de um ou dois grupos CH por átomos de nitrogênios, ou a posição em que estes estão [52]. Ainda, vale ressaltar que todos esses derivados do benzeno são planos, enquanto o 1,4-dioxano não o é. Isso pode indicar que a estrutura geométrica deva desenvolver um papel mais importante na descrição do comportamento angular das SCDs do que se esperava. Para testar esse argumento, seria interessante calcular as seções de choque para o espalhamento de elétrons por ciclohexano, que também é uma molécula cíclica com seis átomos no anel e que, no estado fundamental, apresenta conformação de

cadeira.

Nesta subseção foram apresentados as seções de choque calculadas para o espalhamento de elétrons de baixa energias por 1,4-dioxano. Foram identificadas três ressonâncias de forma e um mínimo de Ramsauer-Townsend para a molécula. De forma geral, obteve-se um bom acordo entre os dados aqui apresentados e os disponíveis na literatura para essa molécula. Da comparação entre as SCDs do 1,4-dioxano com as do benzeno e da pirazina conclui-se que, enquanto as seções de choque das duas últimas moléculas se assemelham entre si, elas diferem um pouco com as do 1,4-dioxano. Esse comportamento pode indicar que a estrutura geométrica deve ter grande importância no comportamento das SCDs. Esse será o tema da próxima seção.

4.2.2 Espalhamento de elétrons por ciclohexano

Nesta subseção serão apresentados os resultados calculados para o espalhamento de elétrons de baixa energia por ciclohexano. Esta molécula é cíclica com seis átomos de carbono, e, assim como o 1,4-dioxano, se apresenta no estado fundamental sob o conformero de cadeira. A literatura sobre essa molécula é bastante escassa, tendo sido encontrados apenas dois trabalhos referentes à interação de elétrons com a molécula ciclohexano. No primeiro, os autores apresentam dados experimentais de seção de choque total (SCT) para o espalhamento de elétrons [104], e atribuem uma estrutura, presente na SCT, em aproximadamente 8 eV como sendo uma ressonância de forma. Já Allan e Andric, em 1996, discutiram a formação de ressonâncias σ^* no ciclohexano através de um estudo da excitação vibracional por impacto de elétrons [105], e mostraram estruturas ressonantes entre 7,5 e 8,9 eV, dependendo do modo vibracional estudado.

O objetivo desta parte do trabalho é obter as seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por ciclohexano. A SCI será comparada com os dados experimentais de SCT para a mesma molécula, e as SCDs com os resultados teóricos e experimentais para o 1,4-dioxano [102, 106] e com dados experimentais para o ben-

zeno [93].

Os cálculos de espalhamento foram realizados dentro do grupo pontual de simetria C_{2h} , utilizando a geometria otimizada do estado fundamental da molécula. A otimização da geometria empregou a mesma base e aproximação empregadas na molécula 1,4-dioxano. Com a geometria otimizada, passou-se para a descrição do alvo, na aproximação de Hartree-Fock, utilizando os pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço e gaussianas cartesianas para os elétrons de valência. Neste cálculo foi empregada a mesma base utilizada nos cálculos com a molécula 1,4-dioxano.

Na aproximação estático-troca mais polarização, foram empregados os orbitais virtuais modificados (MVOs) [67], gerados a partir da remoção de seis elétrons da molécula. O critério de polarização dado pela equação (3.2), foi utilizado com $\Delta = -0,76$ hartrees. Foram consideradas excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto para todas as simetrias, tal que foram empregadas 10841 configurações para a simetria A_g , 10767 para a simetria B_u , 10671 para a simetria B_g e 10605 para a simetria A_u .

Na figura 4.16 é apresentada a seção de choque integral para o espalhamento de elétrons de baixa energia por ciclohexano nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, para energias até 20 eV. As SCIs são comparadas à SCI do 1,4-dioxano [106], também obtida com o SMCPP, e aos dados de seção de choque total experimental obtidas para o ciclohexano [104]. Desta figura nota-se uma estrutura na aproximação ET, em aproximadamente 12 eV que se move para menores energias ao incluir os efeitos de polarização, ficando aproximadamente em 8,5 eV. Essa estrutura está em bom acordo com a estrutura localizada na SCT experimental, em 8,0 eV. Da comparação com a SCI do 1,4-dioxano, nota-se que elas tem um comportamento semelhante, diferindo apenas por uma estrutura presente na SCI do 1,4-dioxano, entre 4,0 eV e 6,0 eV, contudo essa estrutura não foi classificada como ressonante [106]. A forte queda na SCI para baixas energias indica, em comparação com os resultados obtidos para o 1,4-dioxano, a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend e será discutida mais

adiante.

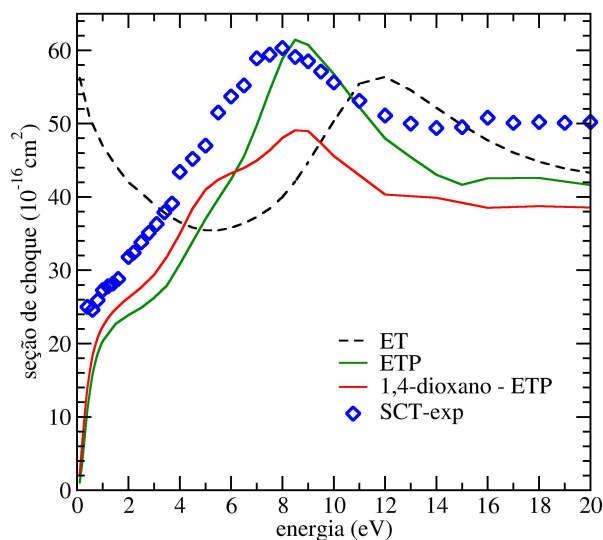


Figura 4.16: Seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por ciclohexano. Os dados são apresentados nas aproximações ET e ETP, e comparados aos resultados para o 1,4-dioxano, obtidos na aproximação ETP, e dados experimentais de seção de choque total para o ciclohexano [104].

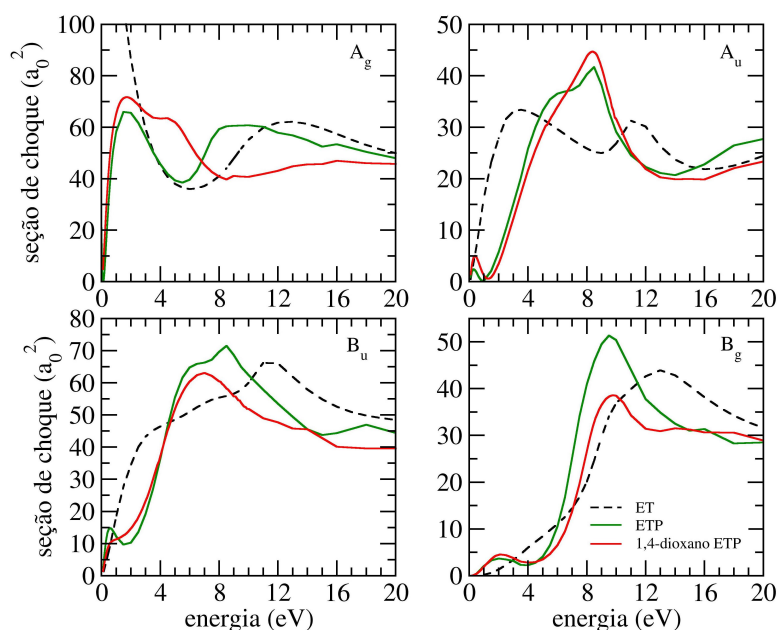


Figura 4.17: Comparação da decomposição por simetria da SCI elástica para o espalhamento de elétrons por ciclohexano com as do o 1,4-dioxano.

A figura 4.17 apresenta a decomposição por simetria da SCI, de acordo com o grupo C_{2h} , comparada aos resultados calculados para o 1,4-dioxano. Desta figura nota-se que todas as simetrias possuem estruturas, que aparecem na seção de choque na aproximação ET e se movem para menores energias na aproximação ETP. Assim, a estrutura presente na SCI, da figura 4.16, em aproximadamente 8,0 eV é a sobreposição das estruturas presentes nas quatro simetrias do grupo C_{2h} . Na simetria A_g esta estrutura aparece em aproximadamente 13 eV na aproximação ET e se move para aproximadamente 9,0 eV na aproximação ETP. Já na simetria A_u essa estrutura aparece em 11 eV e 8 eV, nas aproximações ET e ETP, respectivamente. Na representação irredutível B_g essa estrutura aparece em aproximadamente 9,5 eV na aproximação ETP, enquanto na simetria B_u a estrutura está localizada em aproximadamente 8 eV. Ainda, na mesma figura, nota-se que a forte queda na SCI a baixas energias é devido a simetria A_g . Como visto no caso do 1,4-dioxano, esse comportamento indica a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend.

Para investigar a presença ou não do mínimo na seção de choque, é apresentada na figura 4.18 a seção de choque para $l = 0$ e sua respectiva autofase. Nota-se que a seção de choque para $l = 0$ se anula em 0,12 eV, mesma energia em que sua autofase muda de sinal, passando de positiva para negativa e, corroborando a presença do mínimo de Ramsauer-Townsend.

Nas figuras 4.19 e 4.20 são apresentadas as seções de choque diferencial calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por ciclohexano. Os resultados são apresentados aproximação ETP para energias de incidência entre 2,0 e 30 eV, e comparados às SCDs calculadas para o espalhamento de elétrons por 1,4-dioxano, apresentadas nesta tese, a dados experimentais para o 1,4-dioxano [102] para as energias entre 10 e 30 eV e a dados experimentais para o benzeno [93].

Das figura 4.19 e 4.20 nota-se que as SCDs calculadas para o ciclohexano e para o 1,4-dioxano se assemelham bastante entre si e, de forma geral, não apresentam bom acordo com os dados experimentais do benzeno. Como já comentado o 1,4-dioxano pode

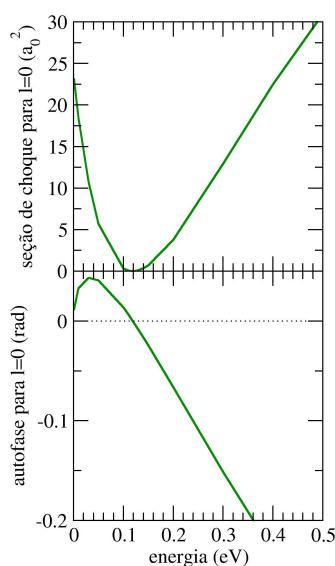


Figura 4.18: Seção de choque para $l=0$ e respectiva autofase para o espalhamento de elétrons por ciclohexano. O mínimo SC ocorre na mesma energia em que a autofase tem valor nulo e muda de sinal.

ser visto como um derivado do ciclohexano com os CH_2 das posições 1 e 4 substituídos por oxigênios e, além disso, ambas moléculas se apresentam sob o conformero cadeira no estado fundamental, enquanto o benzeno é uma molécula plana. Assim, o fato de haver grande acordo entre os dados obtidos para o 1,4-dioxano e o ciclohexano reforça o argumento de que a geometria molecular deva ter grande importância na descrição do comportamento das SCDs. Antes que o leitor indague quanto às diferenças existentes nas SCDs para as energias de 8,5 eV e 10 eV, é importante ressaltar que a estrutura ressonante presente na SCI está centrada em 8,5 eV, não sendo esperado acordo entre as SCDs na região da ressonância. Para as energias maiores, a grande diferença na magnitude entre as SCDs calculadas e experimentais é devido ao cálculo incluir apenas o canal elástico não permitindo, assim, perda de fluxo do canal elástico para os inelásticos [90].

A fim de corroborar o argumento de que a geometria molecular tem grande importância na descrição do comportamento das seções de choque, pode ser interessante também comparar cálculos de seções de choque para o espalhamento de elétrons por oxano

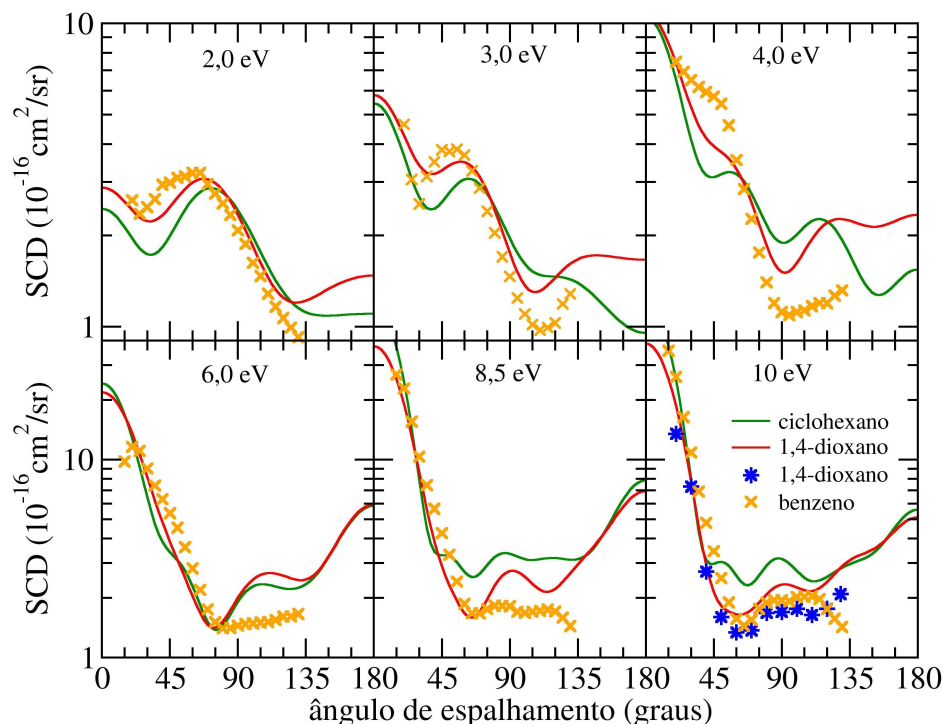


Figura 4.19: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por ciclohexano para energias entre 2,0 e 10 eV. Os presentes resultados são comparados aos dados calculados e experimentais para o 1,4-dioxano [102].

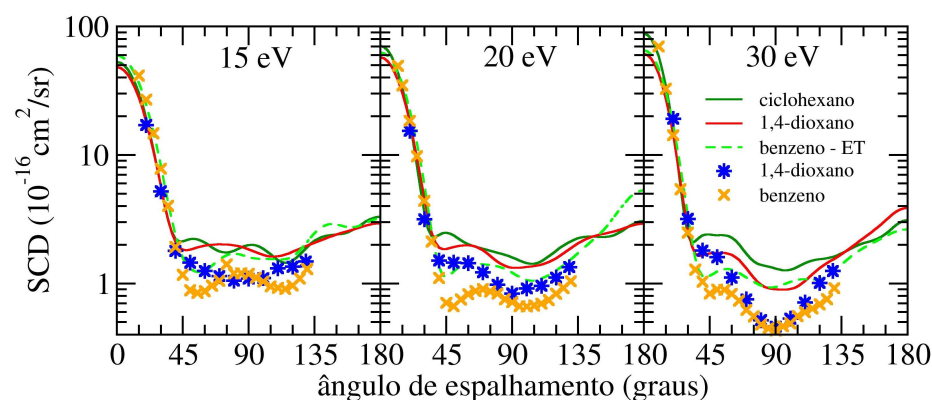


Figura 4.20: Comparação da SCD para o espalhamento de elétrons por ciclohexano com os dados do 1,4-dioxano. Os dados são apresentados para as energias de incidência de 15, 20 e 30 eV.

($C_5H_{10}O$), que pode ser visto como um intermediário entre ciclohexano e 1,4-dioxano, com apenas um grupo CH_2 do ciclohexano substituído por um átomo de oxigênio.

4.2.3 Espalhamento de elétrons por oxano

O oxano ou tetraidropirano pode ser obtido a partir da substituição de um dos grupos CH_2 do ciclohexano por um átomo de oxigênio. De forma simplificada, esta molécula pode ser vista como intermediária entre o ciclohexano e o 1,4-dioxano. Apesar da semelhança existente entre as três moléculas, é importante destacar que a molécula de oxano apresenta momento de dipolo de 1,58 D [84] enquanto as moléculas 1,4-dioxano e ciclohexano não. Assim, são esperadas algumas diferenças a baixas energias e a baixos ângulos de espalhamento da comparação entre as SCIs e SCDs, respectivamente, para as três moléculas. Dentre os trabalhos disponíveis na literatura para a colisão de elétron com oxano, está o de Smytkowski e Ptasinska-Denga que reportaram seções de choque total para elétrons incidindo com energias entre 1 e 400 eV e atribuíram duas estruturas presente na SCT entre 3 e 15 eV a ressonâncias [107].

Os cálculos de espalhamento foram realizados dentro do grupo de simetria C_s empregando a geometria otimizada da molécula. Para a otimização da geometria foi empregada a mesma base e aproximação empregadas na otimização das moléculas ciclohexano e 1,4-dioxano e os cálculos de espalhamento também foram realizados empregando a mesma base empregada nas outras duas moléculas. Na aproximação ETP foram empregados MVOs gerados num campo de carga +6 que foram selecionados de acordo com a equação (3.2). Foi empregado $\Delta = -0,9$ hartrees e consideradas todas as excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto, tal que foram empregadas 16041 configurações na representação irredutível A' e 15849 configurações na A'' .

O valor calculado para o momento de dipolo do oxano foi de 1,74 D, em bom acordo com o valor experimental de 1,58 D [84]. Como já comentado, devido ao curto alcance das funções de base empregadas nos cálculos, o potencial de longo alcance do momento

de dipolo tem sua descrição truncada. A correção foi feita como descrito na seção 2.3.5 e os valores de l_{SMC} utilizados neste trabalho foram: $l_{SMC} = 4$ em energias até 1,5 eV, $l_{SMC} = 5$ entre 2 e 2,5 eV, $l_{SMC} = 6$ entre 3 e 3,5 eV, $l_{SMC} = 7$ entre 4,5 e 12 eV and $l_{SMC} = 8$ em energias acima de 12 eV.

Na figura 4.21 é apresentada a seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por oxano, em duas aproximações, ETP e ETP+Born, em que é feita a correção do longo alcance do momento de dipolo. Os resultados para o oxano são comparados às SCIs calculadas para o ciclohexano e para o 1,4-dioxano, obtidas na aproximação ETP, e aos dados experimentais de seção de choque total disponíveis na literatura [107]. Da comparação entre as SCIs obtidas nas aproximações ETP e ETP+Born, nota-se que a correção do longo alcance do momento de dipolo aumenta a magnitude da seção de choque, especialmente em energias mais baixas. Quando comparados resultados teóricos e experimentais, nota-se que, de forma geral, há um bom acordo entre as seção de choque elástica calculada e as SCTs experimentais, embora as seções de choque calculadas estejam sempre abaixo dos resultados experimentais. Já a comparação das SCIs calculadas para as três moléculas revela um bom acordo, exceto a baixas energias, onde a SCI calculada do oxano apresenta comportamento divergente devido a presença do momento de dipolo da molécula. Em especial, as três moléculas apresentam uma estrutura ressonante em aproximadamente 9 eV e, ademais, tanto o oxano quanto o 1,4-dioxano apresentam uma outra estrutura em aproximadamente 5 eV.

Na figura 4.22, a decomposição da SCI do oxano é comparada aos resultados obtidos para o ciclohexano e 1,4-dioxano. Note que como os cálculos do oxano foram realizados dentro do grupo C_s e os das outras moléculas foram realizados de acordo com o grupo C_{2h} , para a comparação entre os resultados foi preciso somar as simetrias A_g e B_u e A_u e B_g do grupo C_{2h} para se obter as representações irreduzíveis A' e A'' do grupo C_s . Dessa figura nota-se que as seções de choque para a simetria A'' apresentam comportamento e magnitude similares para as três moléculas enquanto os resultados para a simetria

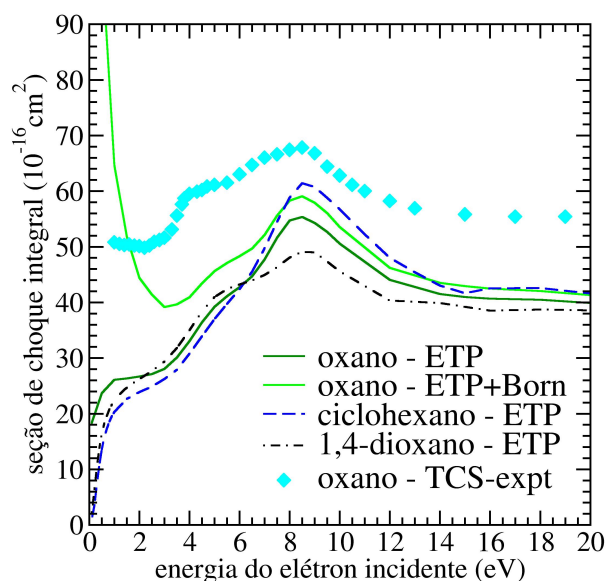


Figura 4.21: Comparação da SCI para o espalhamento de elétrons por oxano, calculada nas aproximações ETP e ETP+Born para energias até 20 eV, com os dados experimentais de seção de choque total [107] para o oxano e SCIs calculadas para o ciclohexano e 1,4-dioxano.

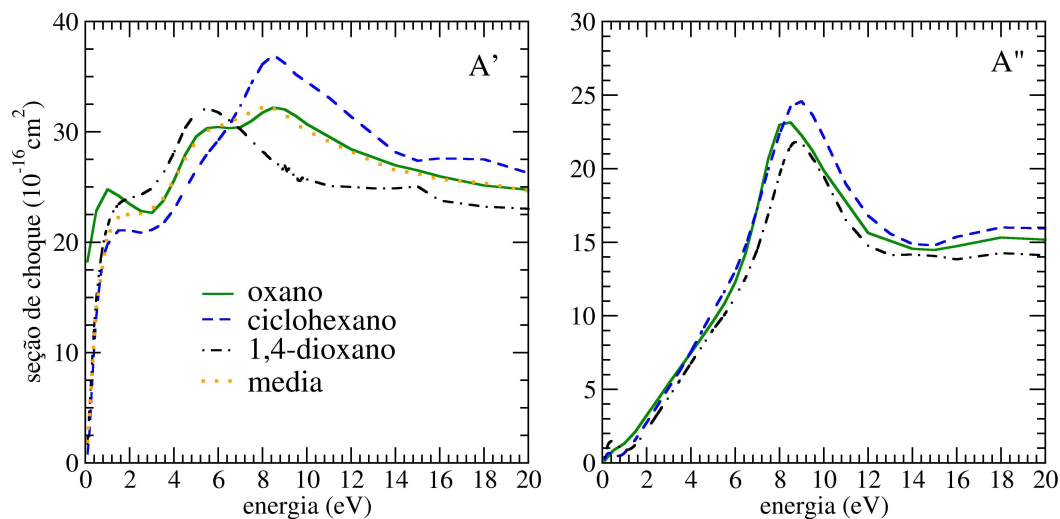


Figura 4.22: Decomposição da SCI para o espalhamento de elétrons por oxano, de acordo com o grupo pontual C_s , comparadas aos resultados calculados para o ciclohexano e 1,4-dioxano. Note que a SC (A') do oxano pode ser representada pela média das SCs do ciclohexano e do 1,4-dioxano.

A' parecem divergir. Em especial, destaca-se o fato de que a seção de choque para o ciclohexano apresenta uma estrutura em aproximadamente 8,5 eV, a do 1,4-dioxano apresenta uma estrutura em aproximadamente 5 eV enquanto a seção de choque do oxano apresenta duas estruturas, em aproximadamente 5 eV e 8,5 eV. Entretanto, nota-se que a seção de choque para a simetria A' do oxano parece ser uma média dos resultados das outras duas moléculas. Para corroborar esse argumento, é apresentada na mesma figura a média das seções de choque do ciclohexano e do 1,4-dioxano. Assim, tem-se que, especialmente em energias maiores que 3 eV, o argumento é verdadeiro.

Na figura 4.23 são apresentadas as seções de choque diferenciais obtidas em energias entre 2,0 e 20 eV. Os resultados para o oxano são apresentados apenas na aproximação ETP+Born e comparados aos resultados para o ciclohexano e 1,4-dioxano, obtidos na aproximação ETP. Nota-se que, de forma geral, há um acordo bastante grande no comportamento oscilatório das SCDs para as três moléculas em ângulos tipicamente maiores que 15 graus. Para baixos ângulos, a diferença é devida ao momento de dipolo do oxano, que faz com que suas SCDs apresentem comportamento divergente quando o ângulo de espalhamento tende a zero. Em 8,5 eV e 10 eV há alguma diferença no comportamento angular das SCDs mesmo para ângulos maiores, porém esta é a região energética onde está localizada a estrutura ressonante nas três moléculas. Como o aprisionamento de um elétron do contínuo na região da molécula está associado a uma barreira de momento angular, diferentes moléculas podem aprisionar o elétron em momentos angulares diferentes, dispensando assim, o acordo entre as SCDs nesta região.

Nesta seção foram apresentados os resultados calculados para o espalhamento de elétrons pelas moléculas 1,4-dioxano, ciclohexano e oxano. As três moléculas são cíclicas e apresentam estrutura geométrica similar no estado fundamental. De forma geral, foi mostrado que há similaridades entre as seções de choque para as três moléculas o que corrobora o argumento de que a estrutura geométrica tem grande importância na descrição do espalhamento.

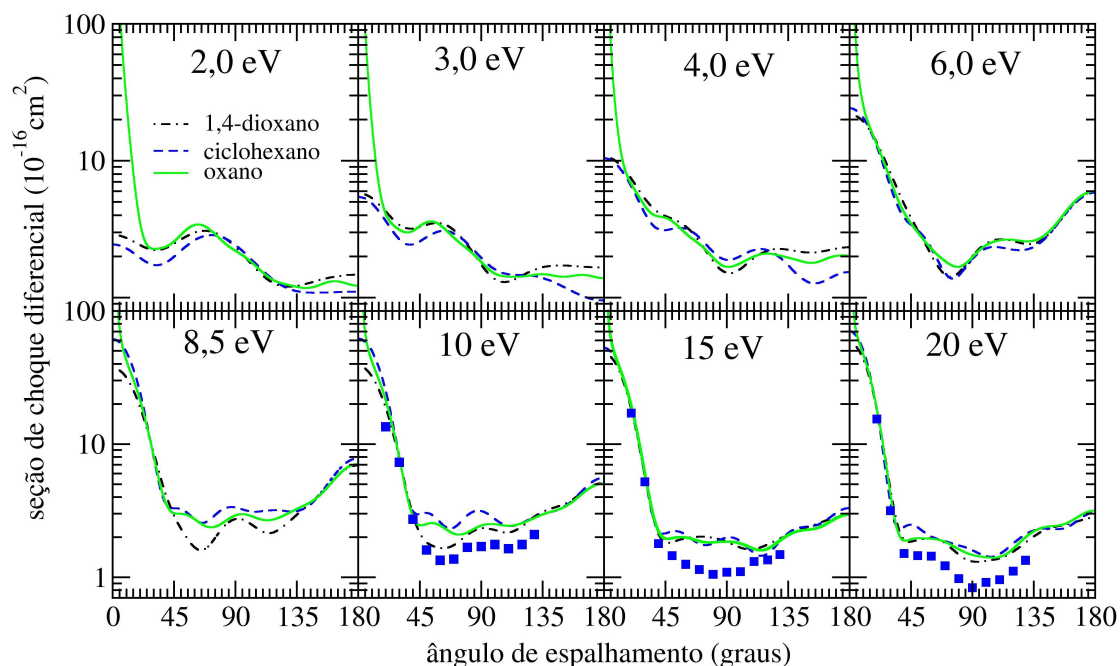


Figura 4.23: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por oxano para energias entre 2,0 e 10 eV.

4.3 Espalhamento de elétrons por prolina e pirrolidina

Há um grande interesse em estudar aminoácidos, uma vez que eles podem ser vistos como constituintes fundamentais das proteínas. A prolina (Pro) é um dos aminoácidos codificados pelo código genético e o único de cadeia fechada. É formada por uma cadeia fechada saturada de 5 átomos (4 C e 1 N) com um grupo COOH ligado ao mesmo carbono que faz a ligação com o átomo de nitrogênio. De forma simplificada, pode ser vista como uma molécula de pirrolidina ligada a um grupo COOH. Na figura 4.24 são apresentadas as estruturas geométricas da prolina e da pirrolidina.

Existem poucos estudos na literatura reportando a interação de elétrons de baixa energia com moléculas de prolina e/ou pirrolidina, em especial de espectroscopia de transmissão eletrônica (ETE) e captura eletrônica dissociativa (CED). Experimentos de transmissão eletrônica refletem a energia do íon temporário enquanto a captura eletrônica

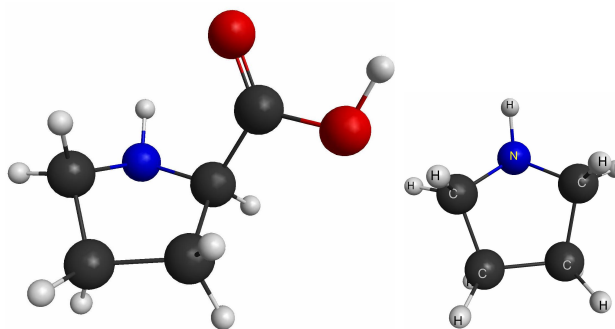


Figura 4.24: Estrutura geométrica das moléculas prolina e pirrolidina. De forma simplificada a molécula de prolina pode ser vista como uma molécula de pirrolidina ligada a um grupo COOH.

dissociativa é a convolução do processo de captura com a probabilidade de decaimento em algum canal dissociativo em particular. Por isso, é frequente para uma energia de ressonância, encontrada por ETE, ter associada mais de uma posição em energia via CED. Em 2001, a prolina e a pirrolidina foram estudadas empregando espectroscopia de transmissão eletrônica e cálculos de estrutura eletrônica, por Aflatooni e co-autores [108]. Os autores encontraram duas ressonâncias para a prolina em 1,91 eV e em 5,4 eV e, com o auxílio dos cálculos de estrutura eletrônica, relacionaram a energia mais baixa ao aprisionamento do elétron no primeiro orbital desocupado, do tipo π^* . Para a pirrolidina, os autores encontraram uma ressonância em 6,01 eV e associaram ao aprisionamento do elétron incidente em um orbital desocupado σ^* , localizado na ligação N-H. Além desta ressonância em 6,01 eV os autores também encontraram indícios de uma ressonância em 1,77 eV que poderia, a princípio, estar relacionada à alguma impureza no espectro [108]. A molécula de prolina também foi estudada com respeito à captura eletrônica dissociativa [109–111]. Em 2001, Abdoul-Carime e Illenberg [109] em um estudo da fragmentação da prolina induzida por elétrons de baixa energia, mostraram que há a probabilidade desta molécula se fragmentar em diversas energias entre 1,2 e 9,0 eV. Sulzer e co-autores encontraram resultados análogos e reportaram fragmentos em 1,25 e 1,49 eV, 5,3 eV e 8,8 eV [111]. Já Scheer e co-autores apresentaram seções de choque

totais para captura eletrônica dissociativa por alguns aminoácidos, incluindo a prolina. A seção de choque total apresentada pelos autores apresenta três estruturas pronunciadas em 1,25 eV, 5,31 eV e 7,7 eV [110].

As geometrias das moléculas foram otimizadas com MP2 e a base 6-31G(*d*), empregando o pacote computacional GAMESS [98]. A molécula de prolina não possui elementos de simetria além da identidade, enquanto a molécula de pirrolidina possui um plano de reflexão. Assim, os cálculos para essas moléculas foram realizados dentro dos grupos pontuais de simetria C_1 e C_s para a prolina e pirrolidina, respectivamente. Com a geometria otimizada, a estrutura eletrônica é descrita na aproximação de Hartree-Fock empregando pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço e funções gaussianas cartesianas para descrever os elétrons de valência. Foram empregadas seis funções do tipo *s*, cinco do tipo *p* e uma do tipo *d* nos átomos de C e N e cinco do tipo *s*, cinco do tipo *p* e três do tipo *d* nos O. Os expoentes e coeficientes para esses átomos já foram mostrados nas tabelas 3.1 e 4.2, exceto para o N, que são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas empregadas no átomo de nitrogênio.

	Expoentes
Tipo <i>s</i>	17,56987
	3,423613
	0,884301
	0,259045
	0,053066
	0,022991
Tipo <i>p</i>	7,050692
	1,910543
	0,579261
	0,165395
	0,037192
Tipo <i>d</i>	0,208920

Na aproximação ETP foram empregados os orbitais virtuais modificados, MVOs,

gerados num campo de carga +6, que foram selecionados de acordo com o critério dado pela equação (3.2), com $\Delta = -1,15$ hartrees para as duas moléculas. Assim, foram empregadas 15716 configurações nos cálculos para a molécula de prolina e 14735 na pirrolidina (7397 na representação irredutível A' e 7338 na A'').

As duas moléculas possuem momento de dipolo cujos valores calculados são 1,74 D e 1,21 D para a prolina e pirrolidina, respectivamente. A correção da descrição dos efeitos de longo alcance do potencial de momento de dipolo foi feita como descrita anteriormente, e os valores utilizados para l_{SMC} são apresentados na tabela 4.4 para as duas moléculas

Tabela 4.4: l_{SMC} empregados nos cálculos da prolina e pirrolidina

prolina		pirrolidina	
ener	l_{SMC}	ener	l_{SMC}
até 1,4 eV	2	até 1,5 eV	2
1,5-2,0 eV	3	1,6-2,5 eV	3
2,5-3,0 eV	4	3,0-6,0 eV	4
3,5-5,0 eV	5	7,0-9,5 eV	5
5,5-6,0 eV	6	10-15 eV	6
6,5-8,5 eV	7	16-20 eV	7
9,0-12 eV	8		
15-20 eV	9		

Na figura 4.25 são apresentadas as seções de choque integral, no painel superior, e de transferência de momento (SCTM), painel inferior, calculadas para as moléculas de prolina e pirrolidina nas aproximações ET, ETP e ETP+Born. Além dos presentes resultados, também é mostrada no painel inferior a SCTM para o ácido fórmico, calculada por Bettega [47].

Partindo de uma análise qualitativa, encontra-se nas seções de choque da prolina, calculadas na aproximação ET, três estruturas em aproximadamente 4,2 eV, 9,0 eV e 13,5 eV. Estas estruturas indicam a formação de ânions temporários da interação de elétrons de baixa energia com prolina. Nas seções de choque da pirrolidina são encontradas duas estruturas em aproximadamente 9,5 eV e 14 eV, em bastante similaridade com as

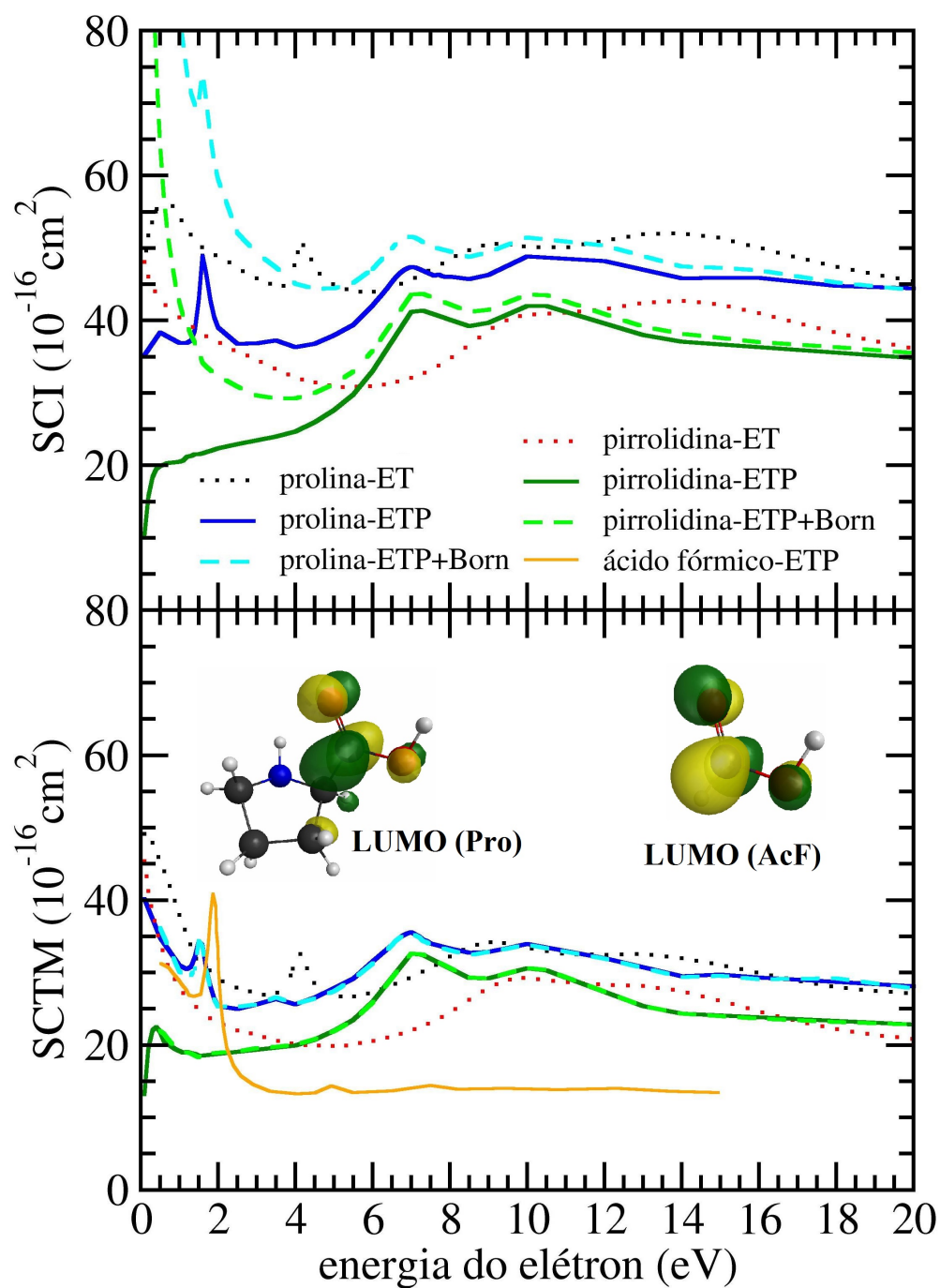


Figura 4.25: Seção de choque integral (painel superior) e de transferência de momento (painel inferior) calculadas para a prolina e para a pirrolidina. Os resultados são apresentados nas aproximações ET, ETP e ETP+Born. As SCTM são comparadas aos resultados de Bettega [47] para o ácido fórmico. No painel inferior também são mostrados os primeiros orbitais vazios (LUMO) da prolina (Pro) e do ácido fórmico (AcF).

duas estruturas de mais altas energias presentes na prolina.

Ao incluir os efeitos de polarização, as estruturas tendem sistematicamente a energias mais baixas. A primeira estrutura da prolina fica aproximadamente em 1,7 eV na aproximação ETP. Note que as seções de choque para a molécula de pirrolidina não apresentam nenhuma estrutura nesta faixa de energia, assim, parece interessante comparar os presentes resultados para as duas moléculas com resultados calculados para o ácido fórmico. Essa comparação é feita no painel inferior da figura 4.25 apenas para a SCTM e é possível notar que a ressonância em 1,7 eV está em analogia com a estrutura presente na SCTM do ácido fórmico, em 1,9 eV [47]. De fato, analisando os orbitais virtuais da prolina, vê-se que o primeiro deles tem característica π^* e está concentrado na dupla ligação entre carbono e oxigênio, em total analogia com o primeiro orbital vazio do ácido fórmico. Estes orbitais são mostrados no painel inferior da figura 4.25. Além disso, essa ressonância pode ser analisada com auxílio de cálculos de estrutura eletrônica. Uma forma simples de compreender essas ressonâncias a baixas energias é imaginar que o elétron do contínuo foi aprisionado temporariamente no orbital vazio de mais baixa energia. Assim, pelo teorema de Koopmans, a energia necessária para o aprisionamento do elétron seria justamente a energia do orbital vazio. Porém, é sabido que normalmente esses valores de energia estão em desacordo com as posições experimentais das ressonâncias. Ainda assim, há algum acordo com o valor relativo da energia deste orbital quando comparados com valores para um conjunto de moléculas similares. Por exemplo, o primeiro orbital desocupado da prolina, com carácter π^* , tem energia de 5,16 eV enquanto o do ácido fórmico, também π^* , tem energia 5,11 eV ³. Assim, de acordo com os cálculos de estrutura eletrônica, essas ressonâncias são esperadas em energias bastante próximas, sendo a da prolina em energia maior que a do ácido fórmico, o que está de acordo com o dados experimental que observa estas ressonâncias em 1,91 e 1,73 eV para a prolina e ácido fórmico [108], respectivamente. Ainda, aplicando esses valores de energia dos orbitais

³calculados dentro da aproximação de Hartree-Fock e empregando a base 6-31G(d)

vazios em uma relação empírica de escala ⁴, foram encontrados os valores de 1,92 eV e 1,85 eV para esta ressonância π^* da prolina e do ácido fórmico, respectivamente. Assim, a diferença na posição dessas ressonâncias, obtidas pelos cálculos de espalhamento, parece estar associada às diferenças existentes nos dois cálculos, para a prolina, aqui apresentados, e para o ácido fórmico, reportado por Bettega [47]. Já as outras duas estruturas presentes nas SCs da prolina, na aproximação ETP estão localizada em aproximadamente 6,8 eV e 10 eV, em energias bastante próximas as da pirrolidina em 7,0 eV e 10,2 eV. Como comentado anteriormente, e agora levando em conta a comparação com as SCTM do ácido fórmico, essas estruturas nas SCs da prolina parecem ser puramente devidas ao anel da pirrolidina, uma vez que a seção de choque do ácido fórmico é praticamente constante para energias maiores que 4,0 eV.

Da comparação entre os dados sem e com a correção dos efeitos de longo alcance do momento de dipolo (ETP e ETP+Born) nota-se que, o momento de dipolo influencia mais na região de baixas energias, onde as SCIs tem magnitude bastante elevada na aproximação ETP+Born. Para energias maiores, a importância diminui sistematicamente, até que em aproximadamente 15 eV já quase não há diferença entre as SCIs sem e com a correção. Também é importante ressaltar que as energias das ressonâncias não são alteradas pela correção do potencial de dipolo, uma vez que, por ser de longo alcance, este não influencia na ressonância, que é um fenômeno de curto alcance. Ainda, nota-se que nas SCTMs essa correção tem pouca ou nenhuma importância, o que se deve ao fator $(1 - \cos \theta)$ ⁵ que retira das seções de choque de transferência de momento a contribuição

⁴relações empíricas de escala relacionam a energia experimental em que ocorre uma ressonância com o valor calculado da energia de um orbital vazio apropriado. Elas são derivadas usando um conjunto de moléculas similares e só podem ser usadas empregando geometrias otimizadas e energias calculadas com determinada aproximação e base. Neste caso foi empregada a relação: $E_{ress} = (E_{ov} - 2,5553)/1,3749$ [108], em que E_{ress} e E_{ov} são as energias da ressonância (estimada) e do orbital virtual (calculada), em que a geometria foi otimizada com HF/6-31G(d) e as energias calculadas com a mesma aproximação e base.

⁵a SCTM (σ_{tm}) é obtida das SCDs ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$) pela equação:

$$\sigma_{tm} = \int (1 - \cos \theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega.$$

de baixos ângulos das seções de choque diferenciais.

Na figura 4.26 é apresentada a decomposição por simetria, de acordo com o grupo C_s , da SCI da pirrolidina. No painel esquerdo são apresentadas as seções de choque para a simetria A' enquanto no painel direito são apresentadas as seções de choque para a simetria A'' , obtidas nas aproximações ET e ETP. Nota-se que a primeira estrutura presente na SCI da pirrolidina, em 7,0 eV na aproximação ETP, é uma sobreposição de duas estruturas presentes nas seções de choque para as simetrias A' e A'' . Na aproximação ET, estas estruturas estão localizadas em aproximadamente 10 eV e se movem para 7,0 eV com a inclusão dos efeitos de polarização. Já a segunda estrutura, oriunda da simetria A'' aparece na aproximação ET em aproximadamente 13,5 eV e se move para pouco mais de 10 eV na aproximação ETP.

Na figura 4.27 são apresentadas as seções de choque diferenciais para as energias de 2,0 eV, 5,0 eV, 7,0 eV e 10 eV, calculadas apenas nas aproximações ETP e ETP+Born, para as moléculas de prolina e pirrolidina. Repare que a diferença entre SCDs obtidas nas aproximações ETP e ETP+Born ocorre apenas na região de baixos ângulos, onde é mais acentuada a importância do potencial de dipolo. As SCDs calculadas na aproximação ETP+Born apresentam comportamento divergente, enquanto as SCDs sem a correção de dipolo são subestimadas nesta região angular. Da comparação entre as SCDs das duas moléculas nota-se que as seções de choque da prolina estão sempre acima, em magnitude, das seções de choque da pirrolidina, o que é compatível com o maior tamanho da prolina e em conformidade ao que foi visto na SCI. Quanto ao comportamento angular, nota-se que há alguma similaridade entre as SCDs e que o acordo entre elas parece melhorar conforme aumenta a energia.

Nesta seção foram apresentadas seções de choques integrais, de transferência de momento e diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons por prolina e pirrolidina. Dado o fato de que a prolina pode ser vista como uma pirrolidina ligada a um ácido fórmico, buscou-se comparar as seções de choque das três moléculas a fim de encontrar

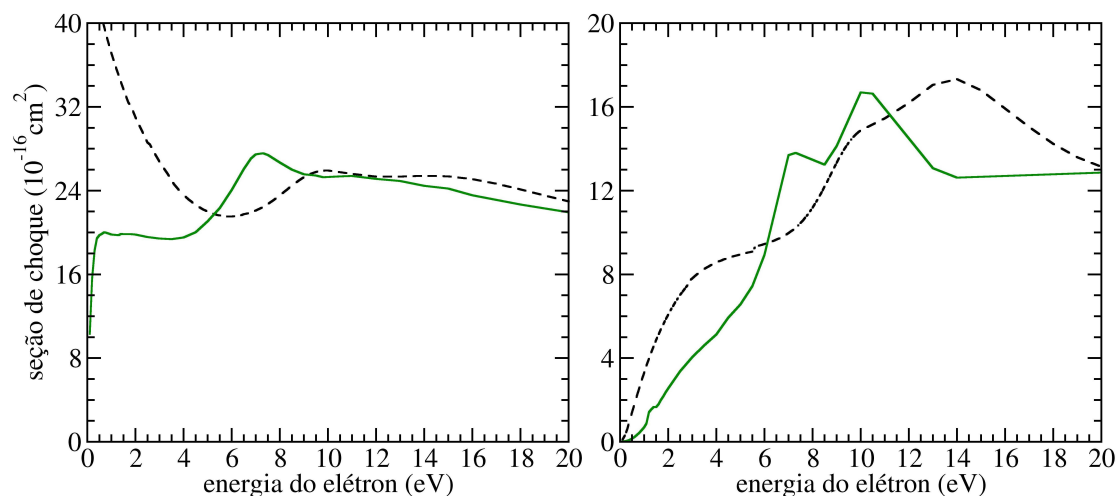


Figura 4.26: Decomposição por simetria, de acordo com o grupo pontual de simetria C_s , da SCI da pirrolidina. No painel esquerdo são apresentadas as SCs calculadas para a simetria A' enquanto no painel direito estão as SCs da simetria A'' .

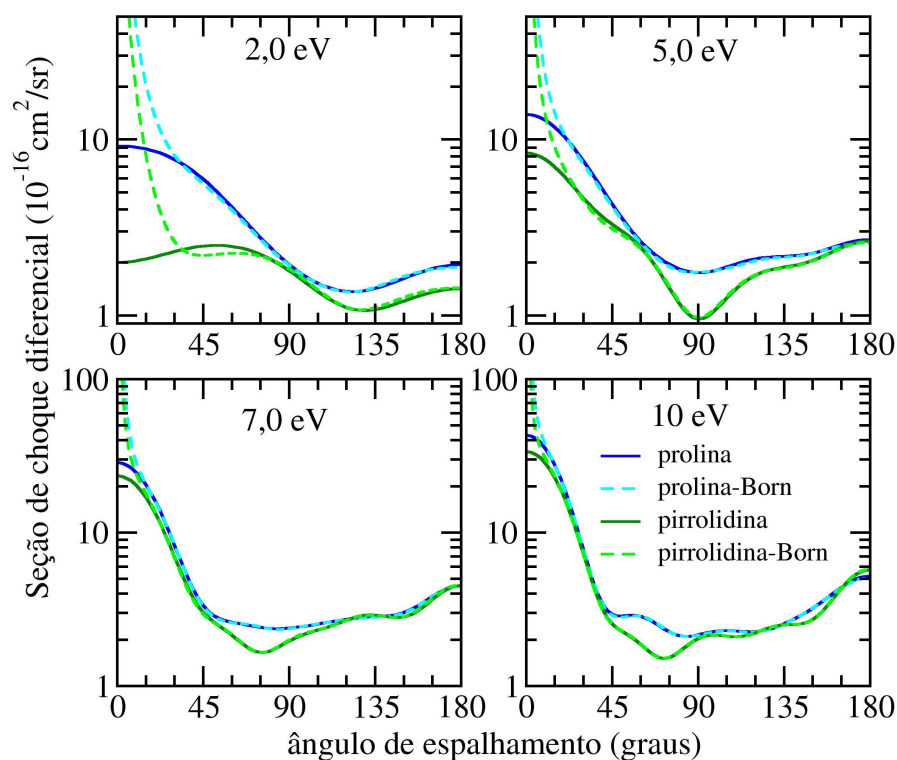


Figura 4.27: SCDs para o espalhamento elástico de elétrons por prolina e pirrolidina, calculadas nas aproximações ETP e ETP+Born.

similaridades ou diferenças. Notou-se que há alguma similaridade entre as seções de choque da prolina e da pirrolidina, especialmente para energias maiores que 3 eV, fora da região da primeira ressonância da prolina. Para energias menores, a grande influência na seção de choque da prolina é da contribuição da ressonância do ácido fórmico. Em especial, da comparação da seção de choque de transferência de momento, nota-se que que a seção de choque a prolina pode ser vista como uma espécie de média ponderada entre as SCTMs da pirrolidina e do ácido fórmico.

Capítulo 5

Resultados - Espalhamento de pósitrons

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para os cálculos de espalhamento elástico de pósitrons de baixas energias por três moléculas cíclicas, benzeno, pirimidina e tetraidrofurano. Os resultados foram obtidos na aproximação estática-polarização, empregando o método multicanal de Schwinger [43].

A pirimidina ($C_4H_4N_2$) e o tetraidrofurano (C_4H_8O), são moléculas de interesse biológico uma vez que podem ser vistas como precursoras das bases nitrogenadas timina, uracila e citosina, e da ribose e da desoxirribose, respectivamente. Além disso, a pirimidina é obtida a partir da substituição de dois grupos CH do benzeno por átomos de nitrogênio, nas posições 1 e 3. No caso de espalhamento de elétrons, já foi mostrado que a substituição de um ou dois grupos CH do benzeno por átomos de N não produz diferenças significativas no comportamento angular de suas seções de choque diferenciais [52]. Dada a ausência na literatura de um estudo análogo usando pósitrons como projétil, também foram realizados cálculos de espalhamento de pósitrons por benzeno, cujos resultados são apresentados nas seções 5.1 e 5.2, enquanto os resultados calculados para o tetraidrofurano são apresentados na seção 5.3.

5.1 Espalhamento de pósitrons por pirimidina

A pirimidina é uma molécula derivada do benzeno pela substituição de dois grupos CH por átomos de nitrogênio nas posições 1 e 3, como pode ser visto no esquema da figura 5.1. Além disso, as bases nitrogenadas do DNA e RNA, timina, citosina e uracila, podem ser vistas como derivadas da pirimidina. Assim, o estudo da interação de pósitrons com moléculas de pirimidina podem servir como protótipo para a compreensão da interação de pósitrons com o DNA e o RNA.

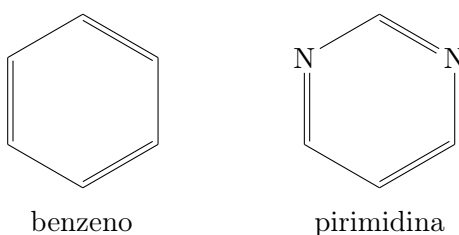


Figura 5.1: Representação esquemática das moléculas benzeno e pirimidina.

Seções de choque obtidas da colisão de pósitrons com pirimidinas já foram reportadas teórica e experimentalmente. Em 2010 Zecca e co-autores [15] reportaram seções de choque totais para o espalhamento de pósitron e elétrons por pirimidina. Esses dados foram obtidos experimentalmente, para o espalhamento de pósitron, em energias entre 0,3 eV e 45 eV e teoricamente, para o espalhamento de elétrons empregando o método IAM-SCAR, em energias entre 1 e 1000 eV. Em 2013, Palihawadana e co-autores [112] reportaram seções de choque total e de formação de positrônio para o espalhamento de pósitron por pirimidina em energias até 180 eV. Além disso, os autores também apresentaram seções de choque integrais inelásticas e elástica e seções de choque diferenciais elásticas para energias até 21,5 eV. No mesmo ano, foram publicados dois trabalhos teóricos reportando seções de choque calculadas para o espalhamento de pósitrons por pirimidina. Franz e Gianturco [113], empregando um potencial modelo para descrever os efeitos de correlação e polarização, reportaram seções de choque elástica para o espalhamento de pósitrons por pirimidina para energias até 25 eV. Já Sanz e co-autores [114] apresentaram seções

de choque calculadas empregando os métodos da matriz-R, em energias até 20 eV, e o método IAM-SCAR para energias entre 1 e 1000 eV.

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos empregando o método multicanal de Schwinger, na aproximação estático-polarização, para energias até 20 eV. Os cálculos foram realizados dentro do grupo de simetria C_{2v} , empregando a geometria otimizada da molécula. Para a otimização da geometria foi empregada a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e base DZV++(2d,1p), como implementada no pacote GAMESS [98]. A mesma base também foi empregada nos cálculos de espalhamento. Os efeitos de polarização são descritos através da inclusão de excitações simples do alvo na função de onda de espalhamento. Assim, é preciso indicar quais são os orbitais de buraco e quais são os orbitais de partícula empregados nos cálculos. Além disso, também é preciso indicar quais são os orbitais usados como orbitais de espalhamento. Foram empregados os quinze orbitais de valência como orbital de buraco e os 50 primeiros orbitais virtuais modificados gerados no campo de carga +6 como orbitais de partícula. Já como orbital de espalhamento, foram empregados todos os orbitais ocupados¹ e os 50 primeiros MVOs como orbital de espalhamento. No total, foram empregadas 14408 configurações na simetria A_1 , 14160 na simetria B_2 , 12536 na simetria B_1 e 12308 na simetria A_2 .

A molécula de pirimidina apresenta momento de dipolo, cujo valor calculado é 2,45 D, aproximadamente 5% maior que o valor experimental de 2,33 D [84]. Como o método SMC emprega apenas funções de quadrado integrável, os efeitos de longo alcance do momento de dipolo tem sua descrição truncada pelo curto alcance das funções gaussianas cartesianas e, assim, as ondas parciais de maior ordem não são corretamente descritas. Para descrever completamente o longo alcance do potencial de dipolo, foi empregado o procedimento de completar com Born, como descrito no capítulo de teoria. Aqui os

¹Note que no caso de espalhamento de elétrons os orbitais ocupados não eram utilizados como orbitais de espalhamento, pois um orbital espacial pode acomodar apenas dois elétrons (com spin desemparelhados) por vez. Já quando o projétil usado é um pósitron, a princípio não há nenhuma violação ao se permitir que o orbital espacial possa abrigar também o pósitron.

valores empregados para o l_{SMC} foram: 1, para as energias até 0,5 eV, 2 para energias entre 1 e 1,5 eV, 3 para energias entre 2 e 3 eV, 4 para energias entre 3,5 e 6 eV, 5 em energias entre 6,5 e 10 eV, 6 para energias entre 12 e 15 eV e 7 nas energias maiores.

A figura 5.2 apresenta a comparação da seção de choque integral obtida pelo método SMC com os dados disponíveis na literatura. Os dados foram obtidos em duas aproximações: estática mais polarização (EP) e EP+Born, que corrige a descrição do longo alcance do potencial de dipolo. No quadro superior da figura 5.2 a SCI obtida na aproximação EP+Born é comparada aos dados experimentais de seção de choque total de Zecca e co-autores [15] e aos dados de SCT e seção de choque elástica de Paliawadana e co-autores [112], e aos dados teóricos de Sanz e co-autores [114] obtidos empregando o método da matriz-R, na aproximação EP+Born, e o método IAM-SCAR com potencial de dipolo e correção de dipolo, e os dados teóricos de Fraz e Gianturco [113], obtidos usando potenciais modelos. A curva teórica, obtida empregando o método multicanal de Schwinger, apresenta excelente acordo com os dados experimentais de seção de choque elástica, obtidos por Paliawadana e co-autores [112], e com os dados de seção de choque total, obtidos por Zecca e co-autores [15]. Em energias mais baixas, a diferença em magnitude entre as seções de choque elásticas calculadas e experimentais é devida a resolução angular dos aparato experimental, que não contabiliza informação de espalhamento a baixos ângulos, que é intenso para moléculas polares. Já as SCTs obtidas por Paliawadana se encontram acima, tanto das SCTs obtidas por Zecca, quanto dos presentes resultados teóricos. Essa diferença entre os dois conjuntos de dados é devida às diferentes resoluções angulares dos dois aparatos. Já da comparação entre os quatro conjuntos de resultados teóricos, observa-se que embora eles apresentem o mesmo comportamento, diferem em magnitude, com as curvas obtidas pelos outros métodos acima da curva obtida com o método SMC e acima dos dados experimentais. Essa diferença entre os dados teóricos se dá principalmente devido à diferença na incorporação do efeito de longo alcance do momento de dipolo empregado pelos métodos. A fim de corroborar essa hipótese, são

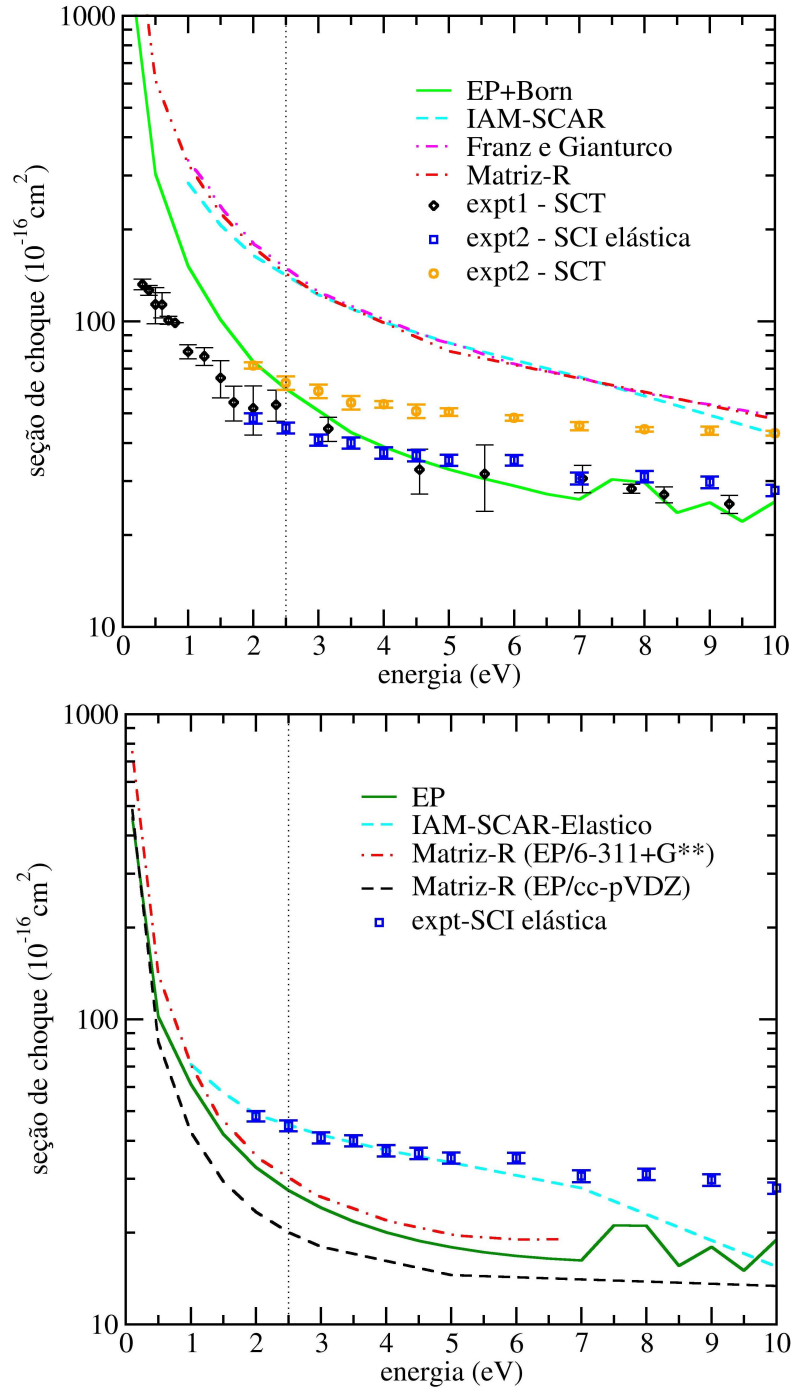


Figura 5.2: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por pirimidina. Os dados são apresentados na aproximação EP+Born (com correção devido ao longo alcance do potencial devido ao momento de dipolo), no quadro superior, e EP, no quadro inferior. Os presentes resultados são comparados a dados experimentais de Zecca e co-autores (expt1) [15] e de Palihawadana e co-autores (expt2) [112] e teóricos de Franz e Gianturco [113] e de Sanz e co-autores [114], empregando os métodos da matriz-R e IAM-SCAR. A linha vertical indica a energia de abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 2,5 eV.

apresentadas, no quadro inferior da figura 5.2, as SCIs obtidas sem a correção do longo alcance do potencial de dipolo, obtidas na aproximação EP pelos métodos SMC e Matriz-R com duas bases diferentes. Assim, nota-se que os resultados apresentados pelos dois métodos são compatíveis, com um excelente acordo entre os dados obtidos com o SMC e os resultados obtidos pelo método da matriz-R com a base mais compacta (cc-pVDZ) para energias até 1 eV e para energias maiores com os dados com a base mais difusa (6-311+G**). Isso suporta o argumento inicial de que a diferença entre as SCIs obtidas com o SMC e o método da matriz-R, com a correção do momento de dipolo, é devida a forma em que essa correção é feita, que difere nos dois cálculos. Nota-se algum desacordo da comparação desses resultados com a SCI elástica obtida pelo método IAM-SCAR, que não deve causar nenhum grande desconforto ao leitor, uma vez que os resultados obtidos pelo método IAM-SCAR são mais confiáveis em energias tipicamente maiores que 20 eV.

Na figura 5.3 são apresentadas as seções de choque diferenciais obtidas para o espalhamento elástico de pósitrons por pirimidina, nas aproximações EP e EP+Born, para energias entre 1 eV e 20 eV. Os dados obtidos com o SMC são comparados a dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Experimentalmente, os pósitrons espalhados em ângulos maiores que 90° são refletidos e podem voltar a célula de gás, assim, se SCD medida para um ângulo θ é, de fato, dobrada em torno de 90° , tal que são reportadas como $DCS(\theta) = DCS(\theta) + DCS(180^\circ - \theta)$, com θ variando entre 0 e 90° . Assim, para uma correta comparação entre experimento e teoria, é preciso também dobrar as SCDs calculadas. Isso foi feito tanto para o presente conjunto de dados quanto para os dados teóricos disponíveis na literatura. Da comparação entre seções de choque diferenciais teóricas e experimentais, na figura 5.3, nota-se que, de forma geral, há bom acordo entre os dados obtidos com o SMC e os dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura, exceto com os dados obtidos com o método IAM-SCAR, que apresentam melhor acordo na região de baixos ângulos, dominada pelo potencial de longo alcance devido ao momento de dipolo. Apesar disso, deve-se salientar que o método IAM-SCAR costuma

reportar melhores resultados para energias de incidência tipicamente maiores que 20 eV.

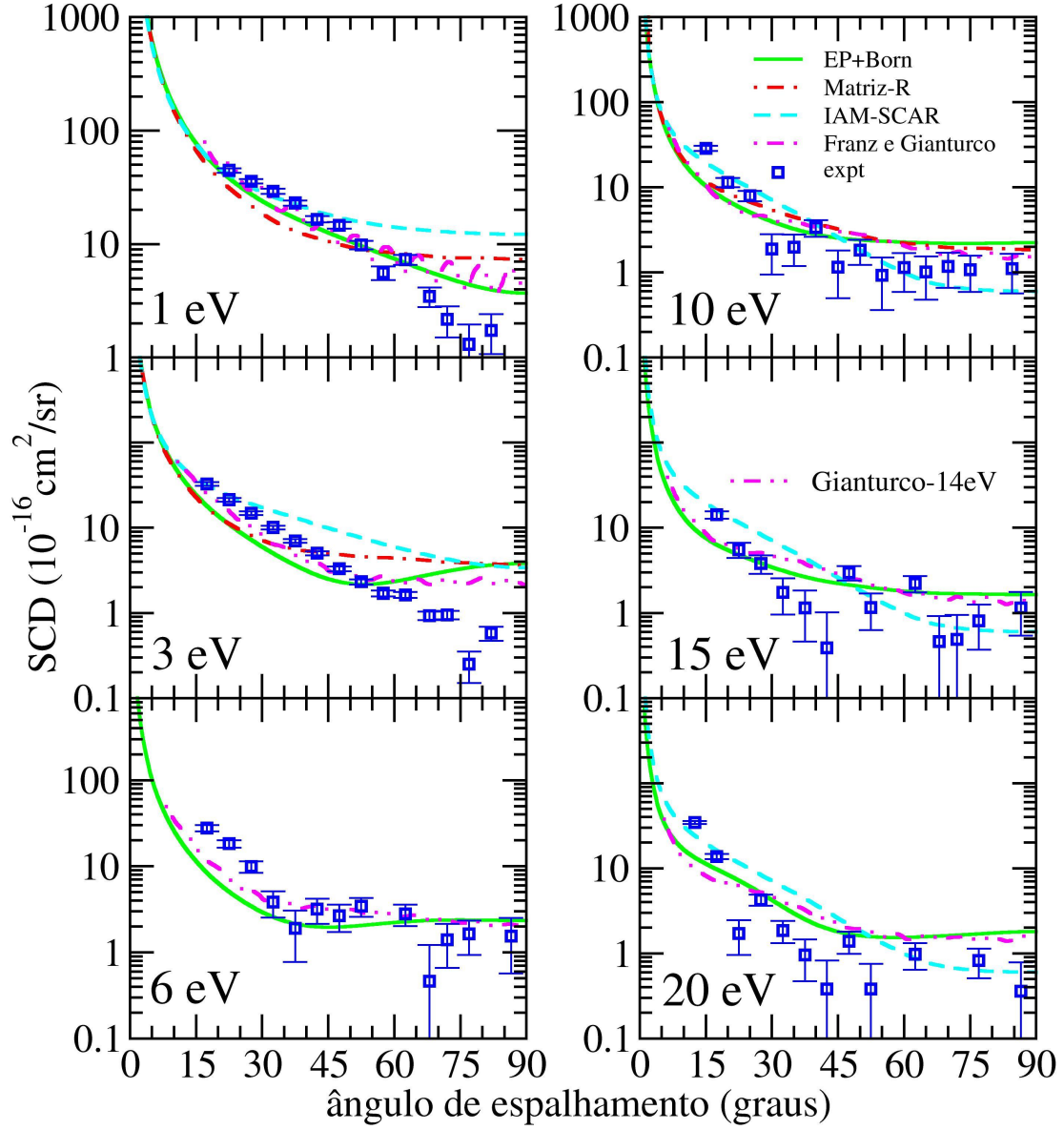


Figura 5.3: Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons por pirimidina. Os dados são apresentados na aproximação EP+Born e comparados a dados experimentais [112] e teóricos disponíveis [113, 114] na literatura.

5.2 Espalhamento de pósitrons por benzeno

Na seção anterior foram apresentadas as seções de choque calculadas para o espalhamento de pósitrons por pirimidina, que pode ser vista como derivada do benzeno a partir da substituição de dois grupos CH por dois átomos de nitrogênio, nas posições 1 e 3. Alguns estudos envolvendo colisões de elétrons com moléculas já mostraram que as seções de choque diferenciais do benzeno e de seus derivados nitrogenados apresentam alguma semelhança [16, 52], assim, parece interessante realizar cálculos similares para o espalhamento de pósitrons por benzeno a fim de procurar semelhanças entre as SCDs do benzeno e da pirimidina. Além disso, existem dados disponíveis de seção de choque total para o espalhamento de pósitrons por benzeno, além de dados teóricos calculados usando potenciais modelos.

Além disso, o benzeno costuma atrair a atenção da comunidade de espalhamento por ser o hidrocarboneto aromático mais simples. Assim, busca-se compreender os mecanismos de interação entre pósitrons (e elétrons) com benzeno na expectativa de estabelecer analogias com moléculas mais complicadas mas que de alguma forma se assemelhem ao benzeno. Há na literatura alguns estudos reportando seções de choque total para o espalhamento de pósitrons por benzeno [115–117] e um único estudo teórico [118]. E, recentemente, em um artigo de revisão de dados de seção de choque para colisões de pósitrons por moléculas [119], os autores clamaram por novos estudos teóricos (e experimentais) relacionados ao espalhamento de pósitrons por benzeno. Em especial, como os dados experimentais disponíveis não levam em conta o espalhamento a baixos ângulos, devido a resolução angular do aparato experimental, as seções de choque diferenciais calculadas podem auxiliar na correção dos dados experimentais.

Assim como no caso de elétrons, os cálculos de espalhamento foram realizados dentro do grupo D_{2h} , empregando a mesma geometria empregada no capítulo anterior. Os cálculos foram realizados na aproximação estático-polarização, empregando o mesmo con-

junto de base empregado no cálculo com a pirimidina. Os orbitais virtuais modificados, gerados após a remoção de oito elétrons da molécula, foram empregados para representar os orbitais de buraco e espalhamento. Foram realizados dois cálculos, EP 1 e EP 2, que diferem apenas pela quantidade de orbitais empregados nos cálculos e, consequentemente, no número de configurações empregadas. No primeiro, a polarização foi descrita no mesmo nível que os cálculos realizados para a pirimidina, ou seja, foram empregados os 15 orbitais ocupados de valência como orbitais de buraco, os 50 primeiros MVOs como orbitais de partícula, e todos os ocupados juntamente com os 50 MVOs como orbitais de espalhamento. Assim, foram empregadas 53424 configurações, no total. No segundo cálculo, EP 2, procurou-se incluir tantas configurações quanto fosse possível, dentro das limitações computacionais existentes. Assim, o cálculo anterior foi estendido com a inclusão de mais 25 MVOs como orbitais de buraco e espalhamento, de tal forma que foram empregadas 15425 configurações na simetria A_g , 15391 na B_{2u} , 15235 na B_{3u} , 15203 na B_{1g} , 11830 na B_{1u} , 11805 na B_{3u} , 11657 na B_{2g} e 11628 na A_u , totalizando 108174 configurações.

Na figura 5.4 são apresentadas as seções de choque integrais, obtidas nas aproximações EP 1 e EP 2, para energias até 10 eV, e comparadas aos dados de seção de choque total experimental [115–117] e aos resultados calculados disponíveis na literatura [118]. A linha pontilhada vertical indica a energia de abertura do canal de formação do positrônio (E_{PS}), em 2,4 eV². Da comparação entre as duas seções de choque calculadas para o benzeno, na aproximação EP 1 e EP 2, nota-se que, ao incluir mais configurações no cálculo EP 2, a SC aumenta em magnitude, indo em direção aos dados experimentais. Em especial, parece haver maior diferença em energias de incidência entre 0,5 e 2,5 eV. Essa diferença será discutida mais adiante quando for apresentada a decomposição por simetria da SCI. Ao comparar a SCI calculada para o benzeno com a da pirimidina na aproximação EP, nota-se que há bom acordo entre as seções de choque. Já ao corrigir

² $E_{PS} = E_i - 6,8$ eV, em que foi usado $E_i = 9,2$ eV [120] para a energia de ionização do benzeno.

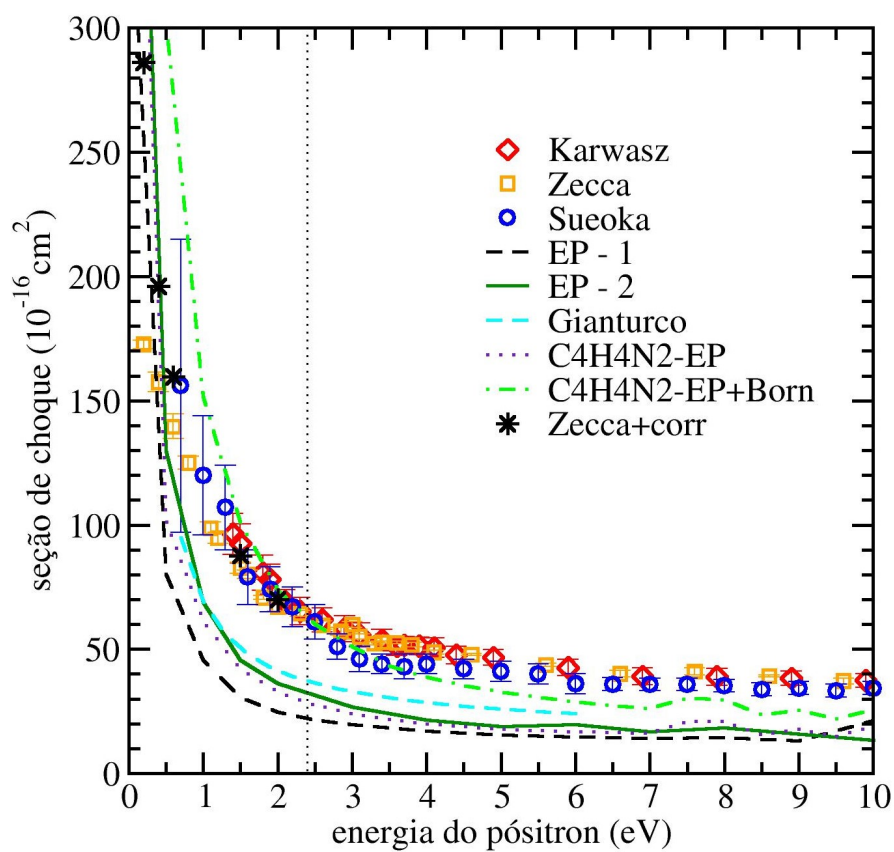


Figura 5.4: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por benzeno. Os dados são apresentados nas aproximações EP 1 e EP 2 e comparados aos resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura e aos resultados calculados da pirimidina nas aproximações EP e EP+Born.

a seção de choque da pirimidina, levando em conta os efeitos do momento de dipolo (EP+Born), sua magnitude aumenta em todas as energias, ficando sempre acima dos resultados calculados para o benzeno. Quando as SCIs calculadas são comparadas aos dados experimentais, nota-se que para energias abaixo de 0,5 eV os dados experimentais de Zecca e co-autores [115] estão abaixo dos dados calculados. Como mencionado pelos autores, dada a resolução do aparato experimental, a SCT não contabiliza a informação para ângulos menores que um certo ângulo θ_m ³. Este ângulo θ_m varia com a energia, sendo maior quanto menor a energia de incidência. Por exemplo, para uma energia de incidência de 1 eV, θ_m é aproximadamente 17,5° e, para 20 eV, θ_m é aproximadamente 4,4° [119]. Assim, para energias menores que 1 eV, θ_m é ainda maior e, como o benzeno apresenta um valor grande para a polarizabilidade (aproximadamente 69,4 a_0^3 [119]), espera-se que o espalhamento a baixos ângulos seja bastante intenso para baixas energias de incidências. Usando as informações fornecida pelos autores e seguindo o procedimento descrito na referência [121] foram encontrados os ângulos baixos faltantes na seção de choque total de Zecca e co-autores para as energias mais baixas. Por exemplo, em 0,2 eV o aparato experimental não é capaz de descrever ângulos menores que 45°. Desta forma, é proposto corrigir os dados experimentais de Zecca e co-autores usando as seções de choque diferenciais obtidas com o SMC/EP-2. Os dados foram corrigidos para alguns pontos selecionados e são apresentados na mesma figura. O leitor deve notar que dada a grande diferença em magnitude entre os dados originais e os corrigidos, aqui propostos, fica evidente a importância da correta descrição do espalhamento de pósitrons (de baixas energias) a baixos ângulos. Ainda, como já comentado, conforme aumenta a energia de incidência, menor é o ângulo faltante no espectro experimental e, portanto, menor é a correção na seção de choque.

Na figura 5.5 é apresentada a decomposição por simetria da seção de choque integral, de acordo com o grupo D_{2h} . São comparadas as seções de choque obtidas nas aproxima-

³a SCT é contabilizada para ângulos entre θ_m e $(180 - \theta_m)$ [121].

ções EP 1 e EP 2. Nota-se que o aumento do número de configurações descreve melhor não apenas a representação irreduzível totalmente simétrica, A_g , como as outras simetrias, que apresentam estruturas similares às encontradas no espalhamento de pósitrons por CO_2 [122] e classificadas como barreiras de momento angular. Em especial, nota-se

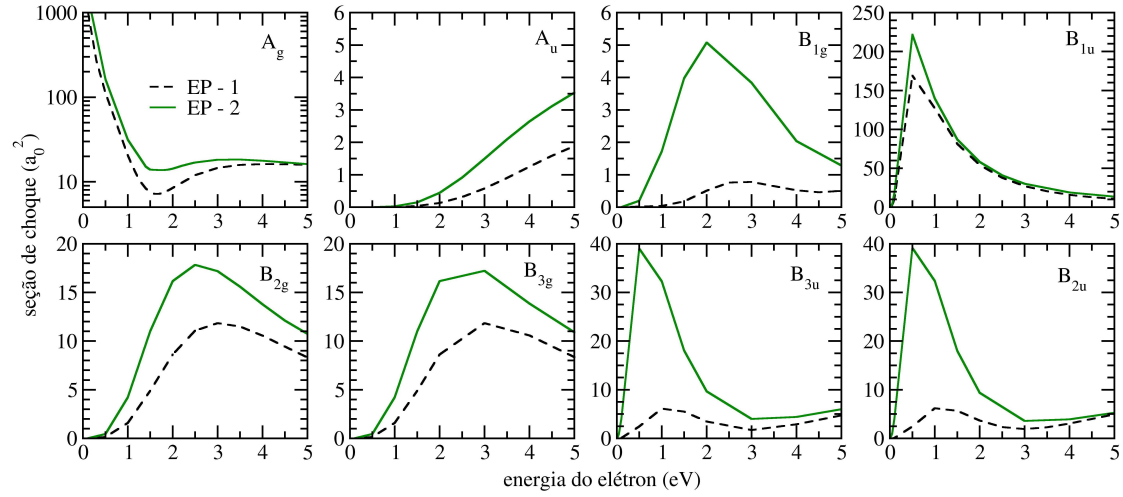


Figura 5.5: Decomposição por simetria, de acordo como grupo D_{2h} da seção de choque integral do benzeno. Nota-se que em energias tipicamente menores que 0,5 eV a SCI é dominada pela seção de choque da simetria A_g .

que a grande diferença entre as SCIs calculadas nas aproximações EP 1 e EP 2 entre as energias 0,5 e 2,5 eV é devida, principalmente, as estruturas presentes nas representação irreduzíveis B_s que, além de possuírem maior magnitude, se movem para energias ligeiramente menores quando a descrição da polarização é melhorada. Como o cálculo EP 2 descreve melhor essas barreiras de momento angular, a magnitude da SCI é aumentada, tendendo aos dados experimentais.

Na figura 5.6 são apresentadas as seções de choque e autofases calculadas para a onda dos cálculos na aproximação EP 1 e EP 2. Nas duas aproximações são notadas a grande magnitude da seção de choque para energias tendendo a zero e o mínimo na seção de choque. Note que o cálculo EP 2 apresenta o mínimo em uma energia aproximadamente 0,3 eV maior que o cálculo EP 1 e, como visto nos casos anteriores, o mínimo na seção

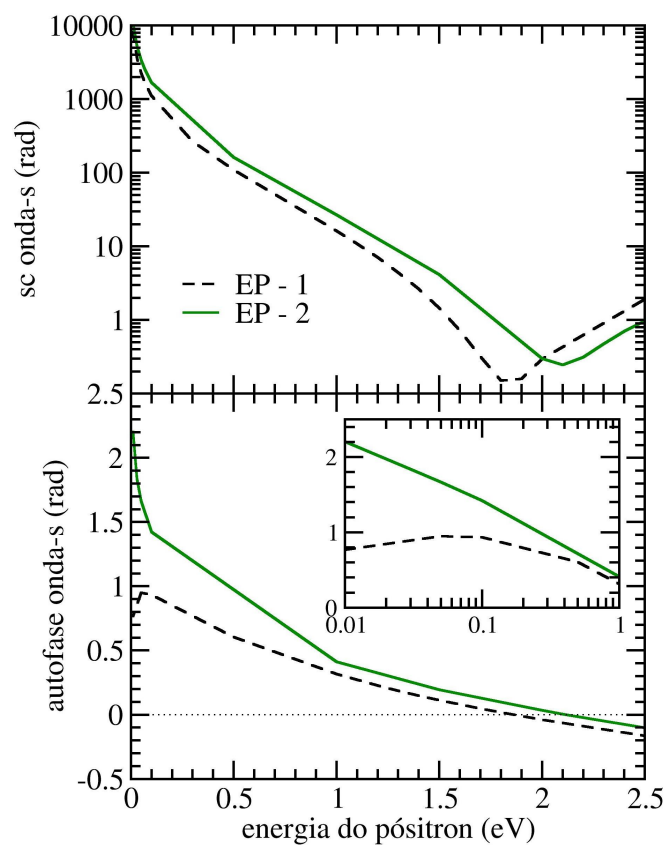


Figura 5.6: Seção de choque e respectiva autofase para a onda-s dos cálculos EP 1 e EP 2. Na caixa do quadro inferior é apresentada a mesma autofase com o eixo da energia, entre 0,01 e 1 eV, em escala log.

de choque ocorre na mesma energia em que a autofase passa por zero, corroborando o mínimo de Ramsauer-Townsend.

Ainda na figura 5.6, note que a autofase apresenta comportamento diferente, nos dois cálculos, para energias tendendo a zero. Pela caixa em destaque no quadro inferior da figura 5.6 é possível identificar que, para energias menores que 0,1 eV, a autofase EP 1 tem inclinação positiva, enquanto a autofase EP 2 tem inclinação negativa. Desta forma, nota-se que o estado virtual, indicado pelo cálculo EP 1, passa para um estado ligado no cálculo EP 2. O cálculo dos comprimentos de espalhamento revela $\alpha_{EP1} = -41,25 a_0$ e $\alpha_{EP2} = 42,84 a_0$, que corrobora o estado virtual para o cálculo EP 1 e o estado ligado no cálculo EP 2. Note, que o comprimento de espalhamento $\alpha_{EP2} = 42,84 a_0$ está associado a um estado ligado com energia $\varepsilon_0 = -7,4$ meV. Alguns resultados disponíveis na literatura suportam um estado ligado entre pósitron e molécula, com energia de ligação de 150 meV [38, 123]. Apesar da diferença entre as energias, tem-se que o cálculo EP 2 está em melhor acordo com os resultados disponíveis na literatura uma vez que suporta este estado ligado, não suportado pelo EP 1.

Na figura 5.7 são apresentadas as seções de choque diferenciais, para energias de incidência entre 1 e 6 eV, calculadas nas aproximações EP 1 e EP 2 e comparadas as SCDs da pirimidina, na aproximação EP+Born. Desta figura, nota-se que os dois cálculos descrevem o comportamento da seção de choque de forma compatível, porém, a magnitude da SCD a baixos ângulos de espalhamento é fortemente afetada pelo nível de polarização empregada. Dado o alto valor de polarizabilidade do benzeno, espera-se que as seções de choque mais intensas para o espalhamento a baixos ângulos. Esse comportamento é melhor representado pelo cálculo EP-2. Finalmente, da comparação entre as SCDs do benzeno e da pirimidina, nota-se grande similaridade no comportamento angular das seções de choque diferenciais, assim como já foi observado para o espalhamento de elétrons [16, 52]. A maior diferença está na região de baixos ângulos, em que as SCDs da pirimidina apresentam grande magnitude devido ao momento de dipolo da molécula.

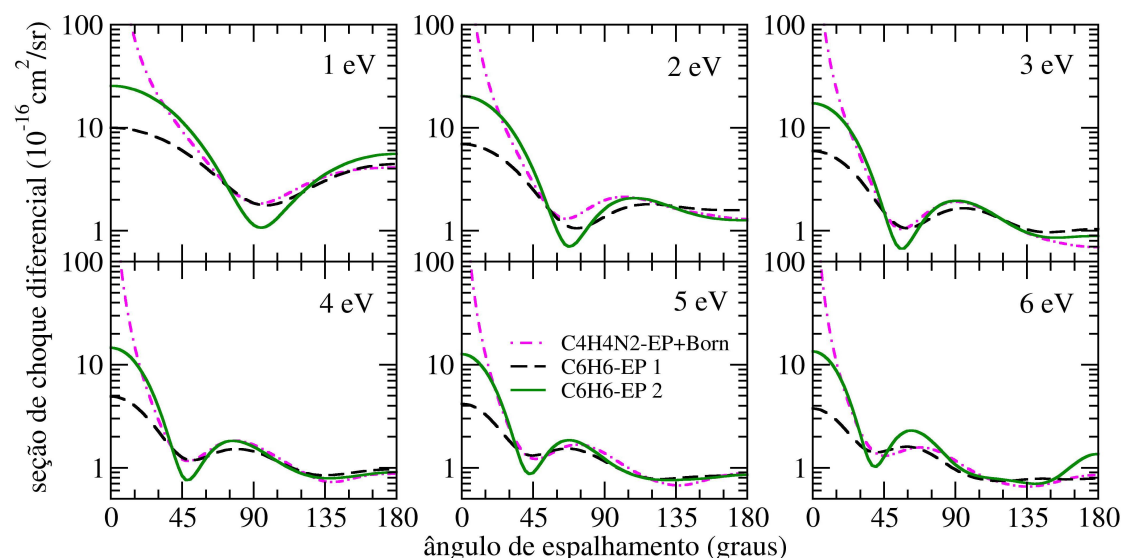


Figura 5.7: Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons por benzeno. Os dados são apresentados nas aproximações EP 1 e EP 2 e comparados aos resultados da pirimidina na aproximação EP+Born.

5.3 Espalhamento de pósitrons por tetraidrofurano

A molécula tetraidrofurano (C_4H_8O) é um éter cíclico, de cadeia saturada, que pode ser vista como análoga ao ciclopentano em que um dos grupos CH_2 foi substituído por um oxigênio. Esta molécula tem atraído alguma atenção da comunidade de espalhamento devido ao fato de que ela pode ser vista como uma precursora ou um fragmento de moléculas maiores presentes na cadeia do DNA como a ribose e a desoxirribose. Foram encontrados dois trabalhos experimentais que reportam seções de choque para o espalhamento de pósitrons por tetraidrofurano. Em 2005, Zecca e co-autores [124] reportaram seções de choque total para pósitrons com energia de incidência entre 0,1 eV e 19,6 eV. Dada a ausência de dados de seções de choque diferenciais para esta molécula, as SCTs foram reportadas sem correção para o ângulo faltante. Já em 2013, Chiari e co-autores [51] reportaram seções de choque total para pósitrons com energias entre 1 e 190 eV, seção de choque para o canal de formação de positrônio, para energias entre 2,6 e 190 eV, e SC inelástica para excitação eletrônica e ionização direta para energias entre 6,5-19,5 eV.

Os cálculos de espalhamento foram realizados dentro do grupo pontual de simetria C_2 , que apresenta duas representações irredutíveis, A e B , empregando a geometria otimizada da molécula. A otimização da geometria foi feita em mesmo nível e empregando a mesma base que o cálculo para a pirimidina. E a mesma base, $DZV++(2d,1p)$, foi empregada para representar os elétrons da molécula nos cálculos de espalhamento. Os cálculos realizados na aproximação EP empregaram MVOs, gerados num campo de carga $+6$. A molécula possui 20 orbitais ocupados, sendo 15 de valência que foram empregados como orbitais de buraco, na descrição dos efeitos de polarização. Como orbitais de partícula foram usados os 35 primeiros MVOs e esses MVOs juntamente com os 20 orbitais ocupados foram empregados como orbitais de espalhamento. Desta forma, os cálculos foram realizados com 14520 configurações na simetria A e 14518 na simetria B .

Como a molécula possui momento de dipolo (calculado em 2,03 D, aproximadamente 25% maior que o valor experimental de 1,63 D [84]), é preciso corrigir a descrição dos efeitos de longo alcance do potencial de dipolo. Essa correção foi feita da mesma forma que indicada anteriormente, e foram empregados $l_{SMC} = 3$ para energias de incidência até 2,5 eV, $l_{SMC} = 4$ para energias entre 3 e 6 eV, e valores de l_{SCM} entre 5 e 8 para energias entre 7 e 10 eV.

Na figura 5.8 são apresentadas as seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de pósitrons por tetraidrofurano. Os dados são apresentados na aproximação EP e EP+Born e na mesma figura é apresentada a decomposição por simetria da seção de choque integral, para as simetrias A e B . Os resultados calculados são comparados aos dados disponíveis na literatura [51, 124], e a linha vertical, em 2,6 eV, indica a energia de abertura do canal de formação do positrônio⁴. Note que a correção dos efeitos de momento de dipolo, EP+Born, aumenta a magnitude da seção de choque integral, quando comparada ao cálculo apenas na aproximação EP. Este resultado já não provoca nenhum espanto ao leitor que já observou que este é um fenômeno comum em moléculas

⁴usando o valor da energia de ionização de 9,4 eV [120].

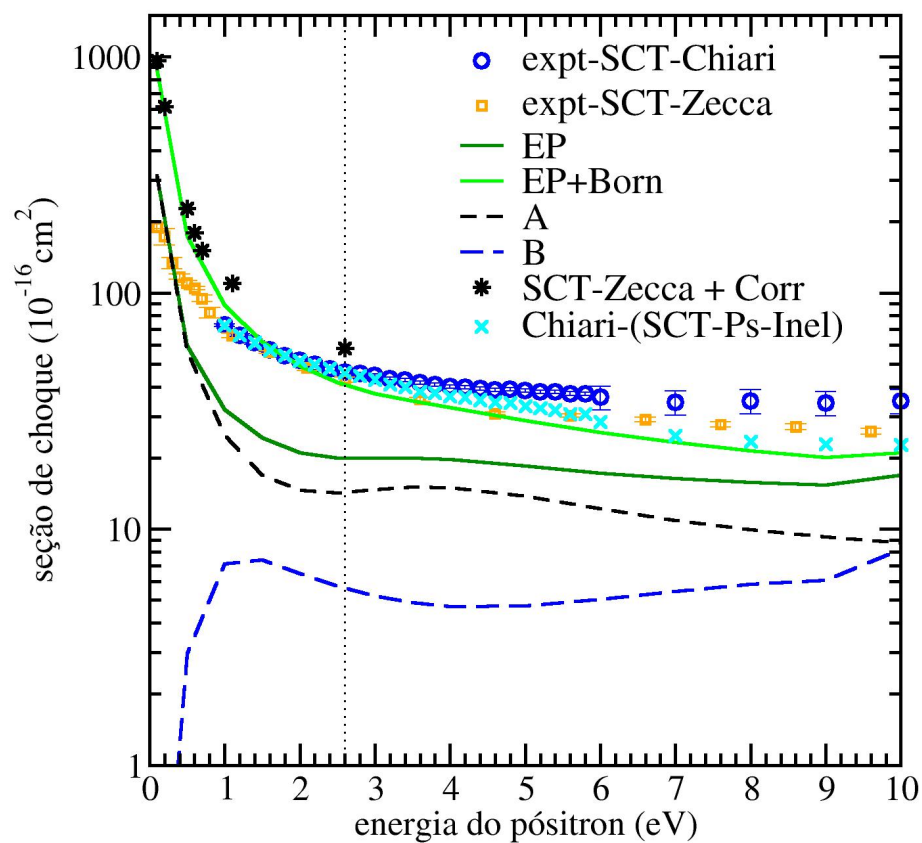


Figura 5.8: Seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de pósitrons por THF. Na figura são apresentadas as SCIs obtidas nas aproximações EP e EP+Born e a decomposição por simetria, de acordo com o grupo C_2 (representações irredutíveis A e B). Os dados são comparados aos dados experimentais de seção de choque total de Zecca [124] e Chiari [51].

que apresentam momento de dipolo, tanto para o espalhamento de elétrons quanto de pósitrons. Os dados experimentais mostrados na figura são de SCT, obtidos por Zecca e co-autores [124] e de Chiari e co-autores [51], ambos sem a correção da seção de choque para os ângulos faltantes. No mesmo artigo em que reportaram as SCTs, Chiari e co-autores também reportaram seções de choque para o canal de formação de positrônio e para canais inelásticos de excitação eletrônica e ionização do tetraidrofurano. Assim, parece interessante subtrair esses dados da seção de choque total que, como pode ser visto na figura 5.8, tendem aos valores calculados de seção de choque elástica. Como comentado, tanto os dados de Zecca e co-autores quanto os de Chiari e co-autores foram apresentados sem a correção para os baixos ângulos de espalhamento faltantes. Analogamente ao que foi feito para o benzeno, foram usadas as seções de choques diferenciais obtidas com o SMC para propor uma correção aos dados de Zecca e co-autores, em energias selecionadas, também apresentadas na figura. Nota-se a extrema importância da correção em energias de incidência mais baixas, onde os ângulos faltantes são maiores.

Na figura 5.9 são apresentadas as SCDs calculadas, apenas na aproximação EP+Born, para energias entre 1 e 10 eV, e comparadas aos dados experimentais de Chiari e co-autores [51]. Assim, como os dados da pirimidina, reportados pelo mesmo grupo experimental, os dados também são apresentados dobrados e, portanto, as presentes SCDs também são apresentadas dobradas. Apesar da complexidade da molécula e do alto momento de dipolo, nota-se um acordo relativamente bom entre dados teóricos e experimentais, especialmente para energias de incidência a partir de 2 eV.

5.4 Resumo e conclusões

Neste capítulo foram apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento de pósitrons pelas moléculas cíclicas pirimidina, benzeno e tetraidrofurano. Os resultados calculados foram comparados a resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

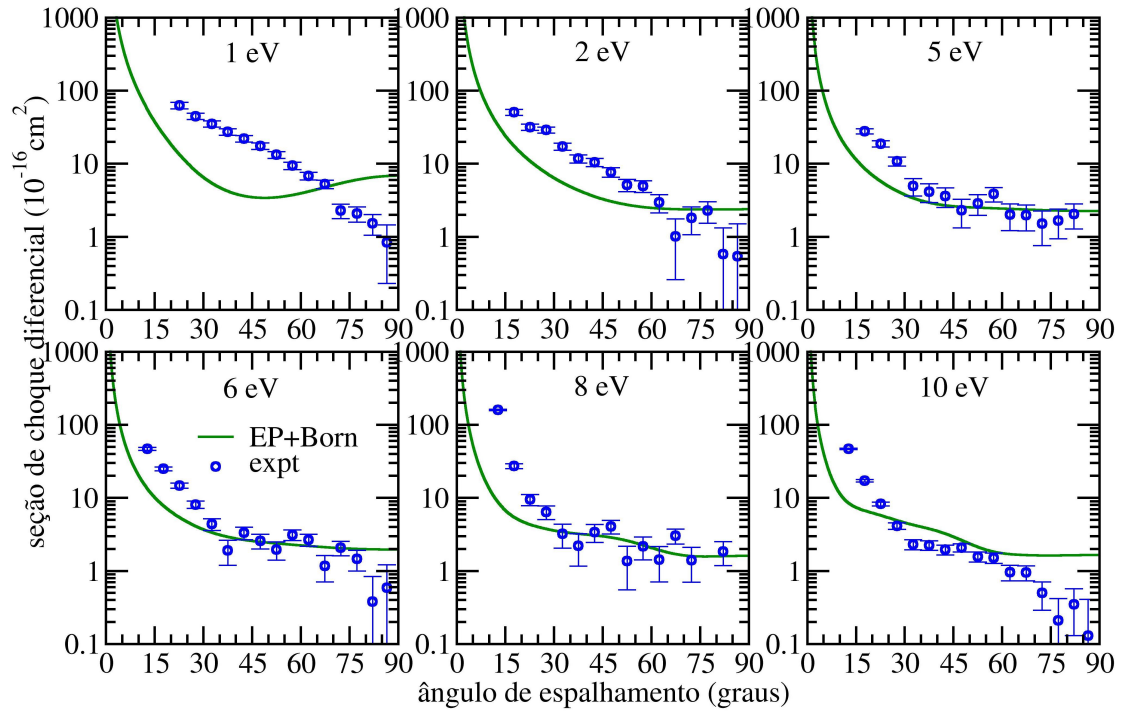


Figura 5.9: Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons por THF. Os dados são apresentados na aproximação EP+Born e comparados aos dados experimentais disponíveis na literatura [51].

tura. Em especial, para a molécula de pirimidina, destaca-se o excelente acordo entre as SCDs calculadas e as experimentais, e também o bom acordo entre a seção de choque integral calculada e as seções de choque totais experimentais disponíveis na literatura. Quando comparadas as presentes SCIs calculadas aos resultados teóricos disponíveis na literatura, notou-se que desacordo encontrado é essencialmente devido à forma em que SCIs são corrigidas para levar em conta os efeitos de longo alcance do momento de dipolo. Quando comparadas sem essa correção, foi mostrado que há convergência entre os resultados teóricos.

Os resultados para o espalhamento de pósitrons por benzeno foram comparados a dados disponíveis na literatura para a mesma molécula e também, aos resultados calculados para a pirimidina. Para esta molécula, foram realizados dois cálculos que diferem pelo tamanho do espaço de configurações empregado para descrever os efeitos de polarização. De forma geral, encontrou-se um bom acordo entre resultados calculados e experimentais, além de ter sido proposta uma correção às SCTs de Zecca e co-autores [115] levando em conta o espalhamento a baixos ângulos. Da comparação entre os resultados calculados para o benzeno e para a pirimidina, foi mostrado que as seções de choque diferenciais para ambas moléculas diferem apenas na região de baixos ângulos, devido ao momento de dipolo da pirimidina, que faz com que suas SCDs apresentem um comportamento divergente quando o ângulo de espalhamento tende a zero. Os resultados calculados para o benzeno também suportam um estado ligado entre pósitron e molécula, de acordo com os dados de aniquilação, disponíveis na literatura.

Encerrando o capítulo, foram apresentados resultados calculados para o tetraidrofurano e comparados a dados experimentais disponíveis na literatura. Foi mostrado que ao subtrair as seções de choque referentes ao espalhamento inelástico e ao canal de formação de positrônio das SCTs de Chiari e co-autores, os resultados tendem a SCI elástica calculada. Já referente a comparação com os dados experimentais de Zecca e co-autores, foi mostrado que o desacordo em baixas energias é devido a resolução angular do aparato

experimental e que, ao corrigir as SCTs experimentais levando em conta o espalhamento a baixos ângulos, os dados convergem para os resultados calculados.

Capítulo 6

Resultados - Espalhamento de pósitrons por pequenas moléculas apolares

Além das aplicações apresentadas no capítulo anterior, também foram realizados cálculos sistemáticos de seções de choque com o objetivo de investigar as principais dificuldades na descrição do espalhamento de pósitrons por moléculas, responsáveis pelas diferenças entre resultados teóricos e experimentais. Com esse intuito foram realizados cálculos com as moléculas aleno (C_3H_4) e silano (SiH_4), que foram escolhidas devido a ausência de momento de dipolo em ambas moléculas, o que dispensa a inclusão de efeitos de longo alcance; o número reduzido de átomos pesados, que torna os cálculos menos custosos; e a disponibilidade de dados experimentais e teóricos na literatura [48–50]. Os resultados obtidos para as duas moléculas encerram este capítulo.

Como comentado no capítulo 2, o pósitron é a antipartícula do elétron e, assim, possui as mesmas propriedades físicas, exceto pela carga que é positiva. Com a carga positiva, a primeira grande diferença que existe entre cálculos de espalhamento de elétrons e pósit-

trons por molécula, é o fato de que para o último não existe os efeitos de troca, uma vez que o pósitron do contínuo é distinguível dos elétrons da molécula. Ainda, deve-se notar que, as interações pósitron-molécula e elétron-molécula diferem pelo sinal do potencial de interação. Enquanto no caso de elétrons o potencial estático e de polarização são atrativos, no caso de pósitrons o potencial estático é repulsivo e o de polarização é atrativo. Essa diferença de sinal entre as duas contribuições do potencial de interação introduzem uma dificuldade a mais na descrição do espalhamento de pósitrons por moléculas, pois se os dois potenciais forem equivalentemente intensos, sua soma se torna bastante sensível a pequenos erros que possam surgir em sua construção.

6.1 Espalhamento de pósitrons por moléculas de aleno

Nesta seção serão apresentados resultados calculados para o espalhamento elástico de pósitrons por aleno (C_3H_4), cuja estrutura geométrica é mostrada na figura 6.1. Trata-se de uma molécula com três átomos de carbono (ligados por ligações duplas) e dois hidrogênios, que pode ser vista como uma espécie de protótipo para espécies maiores empregadas na química orgânica. Em especial, a molécula de aleno é interessante para um estudo sistemático de espalhamento de pósitrons devido à sua simetria¹, e a ausência de momento de dipolo. Apesar disso, a princípio, simplicidade do aleno foi encontrado

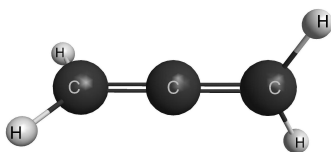


Figura 6.1: Estrutura geométrica da molécula aleno.

apenas um estudo reportando seções de choque total, medidas na universidade de Yamaguchi, no Japão, para pósitrons com energias entre 0,7 e 600 eV [48]. Além desse,

¹pode ser vista como uma molécula praticamente linear, onde apenas os 4 átomos de H estão fora do eixo principal.

nenhum outro estudo teórico ou experimental foi encontrado envolvendo colisões de pósitrons por moléculas de aleno. Recentemente, Brunger e co-autores [119] clamaram por estudos teóricos e experimentais envolvendo esta molécula.

O aleno pertence ao grupo de simetria não-abeliano D_{2d} ² porém foi tratado dentro do grupo abeliano C_{2v} , cujas representações irredutíveis são A_1 , A_2 , B_1 e B_2 ³. Os cálculos empregaram a geometria experimental da molécula [125] que indica as distâncias entre os átomos sendo $r_{CC} = 1,308 \text{ \AA}$ e $r_{CH} = 1,087 \text{ \AA}$.

Para realizar os cálculos de espalhamento, deve-se determinar ou escolher dois tipos de base: a base de gaussianas (de uma partícula) usada para descrever a molécula e consequentemente usada nos cálculos de espalhamento, e a base de configurações (de $(N + 1)$ partículas) utilizada na descrição dos efeitos de polarização. O objetivo desta parte do trabalho é investigar o quão sensível é a descrição dos efeitos de polarização à base empregada. Assim, foram realizados cálculos empregando diferentes bases de uma partícula, expandindo a base de uma partícula através da inclusão de funções adicionais em centros extras sem carga, e também expandindo a base de configurações, de $(N + 1)$ partículas.

Na figura 6.2 é apresentada a seção de choque integral para o espalhamento elástico de pósitrons por aleno. A SCI foi calculada na aproximação estático-polarização utilizando a base 6-311++G(3d,1p), como implementada no GAMESS [98]. Com essa base, foram empregadas (180/133) funções (180 descontraídas, 133 contraídas). Os efeitos de polarização foram incluídos através de configurações que levam em conta o produto entre excitações virtuais simples do alvo por orbitais representando o pósitron do contínuo. Assim, é preciso especificar quais e quantos são os orbitais utilizados como orbitais de buraco, partícula e espalhamento. Neste cálculo, para representar os orbitais vazios foram empregados MVOs [67] gerados após a remoção de oito elétrons da molécula. Como

²as representações irredutíveis do grupo D_{2d} são A_1 , A_2 , B_1 , B_2 e E .

³as representações irredutíveis dos dois grupos se relacionam por: $A_1^{C_{2v}} = A_1^{D_{2d}}$; $A_2^{C_{2v}} = A_2^{D_{2d}}$; $B_1^{C_{2v}} = B_1^{D_{2d}} + E^{D_{2d}}$; $B_2^{C_{2v}} = B_2^{D_{2d}} + E^{D_{2d}}$.

orbitais de buraco, foram empregados todos os orbitais ocupados de valência, enquanto os 65 primeiros MVOs foram empregados como orbitais de partícula. Como orbitais de espalhamento, além dos 65 MVOs, também foram empregados todos os onze orbitais ocupados, totalizando 76 orbitais de espalhamento. No total foram empregadas 39653 configurações, sendo 11326 na simetria A_1 , 9908 nas simetrias B_1 e B_2 e 8511 na simetria A_2 . Esse cálculo será chamado ao longo do texto de EP-1.

Na figura 6.2 a SCI calculada é comparada à seção de choque total obtida para o espalhamento de pósitrons por aleno [48], obtidos por Makochekanwa e co-autores, na Universidade de Yamaguchi, Japão. Além da SCI calculada também é apresentada a decomposição por simetria, de acordo com o grupo pontual de simetria C_{2v} . A linha vertical indica a energia de abertura do canal de formação de positrônio. Nota-se que há uma grande discrepância entre teoria e experimento quando são comparadas as seções de choque elástica calculada e total experimental. Porém, deve-se adiantar que, para energias acima da energia de abertura do canal de formação de positrônio, não é esperado acordo entre SCI elástica e SCT pois acima dessa energia a SCT é dominada pela seção de choque do canal de formação do positrônio[126]. A energia de abertura desse canal pode ser estimada pela equação:

$$E_{Ps} = E_i - 6,8 \text{ eV} \quad (6.1)$$

em que E_{Ps} é a energia estimada para a abertura do canal de formação de positrônio, E_i é a energia de ionização da molécula e 6,8 eV é a energia do estado fundamental do positrônio. Usando o valor experimental para a energia de ionização da molécula de aleno, 9,7 eV [120], encontra-se que $E_{Ps} = 2,9 \text{ eV}$. Assim, de fato, não é esperado acordo entre SCI elástica e SCT para energias cima de 2,9 eV.

Porém, para as energias menores que a energia de abertura do canal de positrônio, pode-se notar que sequer há acordo qualitativo entre dados teóricos e experimentais.

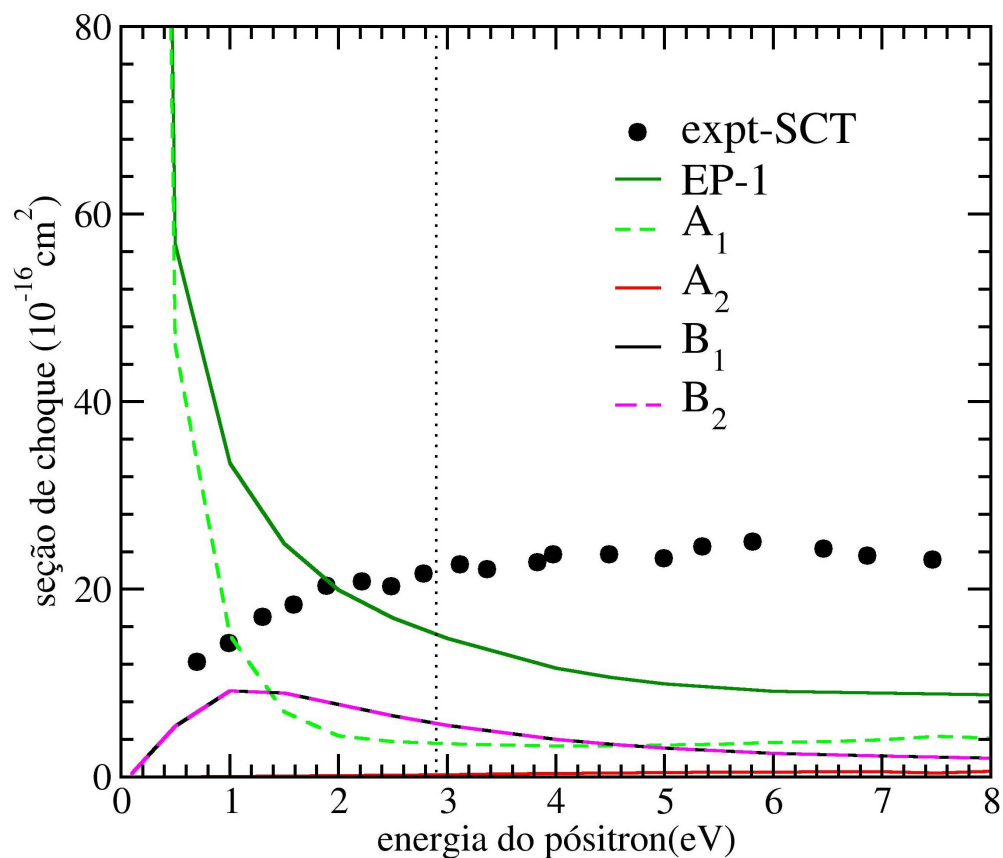


Figura 6.2: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por aleno e respectiva decomposição por simetria, de acordo com o grupo C_{2v} . Os dados de seção de choque experimentais [48] são incluídos na figura para comparação e a linha vertical indica a energia de abertura do canal de formação de positrônio. Nota-se que simetrias B_1 e B_2 são iguais devido ao fato de que nelas estão contidas as informações da representação irredutível duplamente degenerada E do grupo D_{2d} .

Enquanto a teoria apresenta um grande aumento na SCI em baixas energias, no experimento a SCT sofre uma queda expressiva. Deve-se destacar que o comportamento apresentado pelos dados experimentais não é o comportamento típico esperado para o espalhamento de pósitrons por moléculas, como discutido por Brunger e co-autores [119]. Os autores mostraram, para uma série de moléculas, que os dados experimentais obtidos pelo grupo da Universidade de Yamaguchi não reproduzem corretamente o comportamento da seção de choque total para energias de incidência menor que 30 eV, devida à baixa discriminação angular do aparato experimental. Veja, por exemplo, a figura 6.3, adaptada de [115], que apresenta dados experimentais para a seção de choque total para o espalhamento de pósitrons por ciclohexano. Os dados obtidos experimentalmente no aparato da Universidade de Trento, na Itália, são comparados a dados obtidos pelo grupo da universidade japonesa. Esse comportamento divergente entre os dados experimentais obtidos pelo grupo japonês e por outros grupos experimentais também foi observado em outros trabalhos [127–129].

Isso posto, tem-se que o total desacordo entre a SCI elástica calculada e a SCT experimental para baixas energias é explicado devido a baixa discriminação angular do aparato experimental do grupo japonês. Esse ângulo faltante no espalhamento de pósitrons é maior quanto menor for a energia de incidência. Artigos do grupo de Trento, mostram que os ângulos faltante no aparato deles é de aproximadamente $50,8^\circ$ para energias de 0,15 eV, $17,5^\circ$ para 1 eV e $2,4^\circ$ para energias de incidência de 50 eV [129]. Não foi mencionado, no artigo para a molécula de aleno ou nas outras principais referências do grupo japonês, os ângulos faltantes no aparato experimental deles. No entanto, Karwars e co-autores [130], propuseram uma correção aos dados experimentais obtidos pelo grupo japonês para a molécula de benzeno, e encontraram que os ângulos faltantes seriam 30° para a energia de incidência de 4 eV, 49° para 2 eV, e 90° para 1 eV.

Da decomposição por simetria da SCI, também apresentada na figura 6.2, nota-se que as seções de choque para as simetrias B_1 e B_2 são iguais. Isso é devido ao fato de

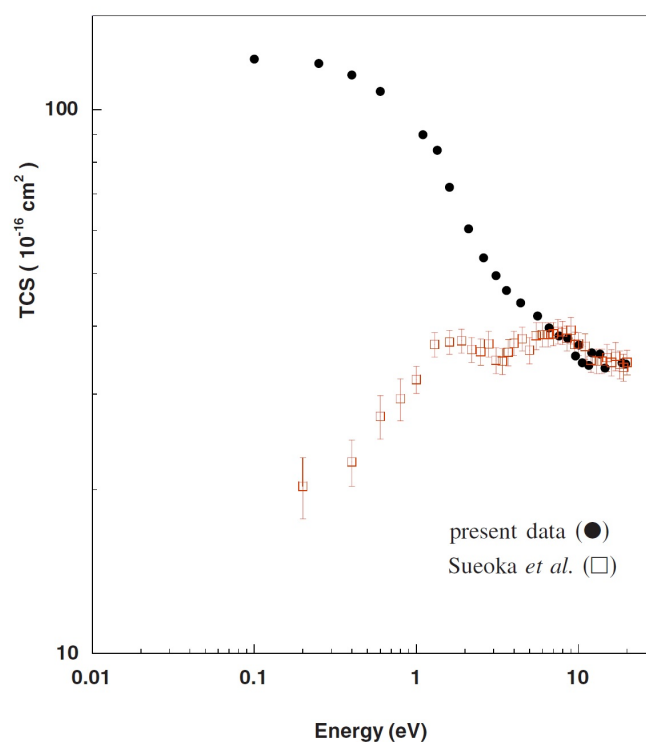


Figura 6.3: A figura foi adaptada da referência [115]. Seção de choque total para o espalhamento de pósitrons por ciclohexano obtidos por Zecca e co-autores [115] e Makochekanwa e co-autores [104]. A grande diferença entre os dois conjuntos de dados, em baixas energias, é devida à deficiência na discriminação angular dos dados de Makochekanwa *et al* [97], obtidos no aparato da Universidade de Yamaguchi, quando comparados aos dados obtidos no aparato da Universidade de Trento [115].

que quando as representações irredutíveis dos grupos D_{2d} e C_{2v} são correlacionadas, as representações B_1 e B_2 , do grupo C_{2v} , apresentam informação da representação irredutível duplamente degenerada E , do grupo D_{2d} . Outro ponto que chama grande atenção é o fato de que o comportamento da SCI é dominado pela seção de choque para a simetria A_1 . Além disso, pode-se dizer que não só o comportamento, como também a magnitude da SCI é dominada pela seção de choque para a simetria A_1 em energias tipicamente menores que 1 eV. Grandes magnitudes na seção de choque para energias baixas pode indicar a formação de um estado virtual. A fim de investigar a formação ou não desse estado virtual é apresentada na figura 6.4 a seção de choque para a onda- s ($l = 0$) e sua respectiva autofase. Desta figura, nota-se que a SCI a baixas energias é majoritariamente

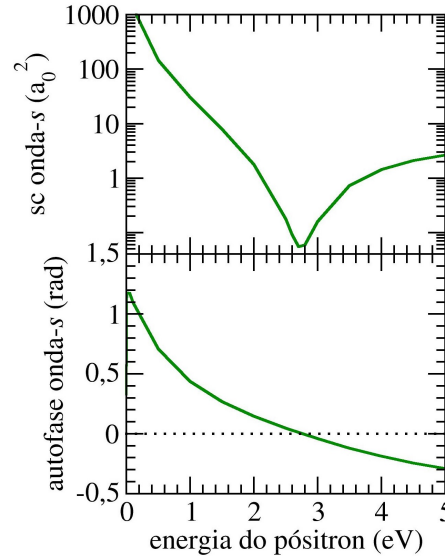


Figura 6.4: Seção de choque para $l = 0$ e respectiva autofase para o espalhamento de pósitrons por aleno. Nota-se que a seção de choque passa por um mínimo na mesma energia em que a autofase muda de sinal.

devida a seção de choque para $l = 0$. Isso já seria indicativo suficiente da formação do estado virtual, mas ainda, como feito para o espalhamento de elétrons por benzeno, pode-se calcular o comprimento de espalhamento, utilizando a mesma equação (2.61). Feito isso, foi obtido que o comprimento de espalhamento é $\alpha = -127,2 a_0$, corroborando a

formação do estado virtual. Ainda, note que a autofase chega a atingir 1,2 rad, bastante próximo do caso ideal em que a autofase atinge $\pi/2$ rad quando a energia tende a zero. Outro ponto a se notar da figura 6.4 é o fato de que a seção de choque para $l = 0$ passa por um mínimo em aproximadamente 2,7 eV, na mesma energia em que sua autofase passa por zero, mudando de sinal. Esse comportamento indica a presença do mínimo de Ramsauer-Townsend.

Adiante serão mostradas as seções de choque obtidas de um estudo sistemático de ampliação da base empregada nos cálculos de espalhamento. Como a SCI elástica é dominada pela seção de choque para a simetria A_1 , os testes foram realizados apenas para essa simetria devido ao grande custo computacional demandado nesses cálculos. Primeiro, foi feito um teste em que foram analisadas três bases de gaussianas diferentes. Além da base 6-311++G(3d,1p), cujos resultados já foram mostrados, foram realizados cálculos com a mesma base, porém adicionada de duas funções do tipo p nos H, 6-311++G(3d,3p), como implementada no GAMESS [98], e uma base difusa retirada da referência [131] e cujos coeficientes são mostrados nas tabelas 6.1 e 6.2. Esses resultados serão apresentados com os rótulos de EP-2 e EP-3, respectivamente, e o número total de funções utilizadas em cada uma das bases foi (204/157) na EP-2 e (201/163) no cálculo EP-3.

O critério de polarização adotado foi o mesmo para as três bases. Todos os orbitais ocupados de valência como orbitais de buraco, os 65 primeiros MVOs como orbitais de partícula e todos os ocupados somados aos 65 primeiros MVOs como orbitais de espalhamento, totalizando, assim, 76 orbitais de espalhamento. Dessa forma, foram empregadas 11130 e 10952 configurações na simetria A_1 nos cálculos EP-2 e EP-3, respectivamente.

Em seguida, foram realizados cálculos empregando a base 6-311++G(3d,1p) para descrever os elétrons da molécula e com a inclusão de funções do tipo s e p em centros extras sem cargas, que foram adicionados de forma a manter a simetria C_{2v} . Foram realizados cálculos com 12 centros extras, dispostos nos vértices de dois hexágonos, de

Tabela 6.1: Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções Gaussianas cartesianas usadas no átomo de hidrogênio no cálculo indicado como base difusa.

Hidrogênio		
	Expoente	Coeficiente
Tipo <i>s</i>	33,8650000	0,025494012944
	5,0947900	0,190373096656
	1,1587900	0,852161432659
Tipo <i>s</i>	0,3258400	1,00
Tipo <i>s</i>	0,1027410	1,00
Tipo <i>s</i>	0,0360000	1,00
Tipo <i>p</i>	0,2000000	1,00

lado 1,1 Å, que foram colocados em planos perpendiculares ao eixo que contém os átomos de carbono, à meia distância dos carbonos. Com 16 centros extras em que, além dos 12 centros, foram adicionados mais quatro centros extras ao longo da linha que une os H aos C. E também foram realizados cálculos com 24 centros extras em que, além dos dois hexágonos entre os C, foram adicionados mais dois hexágonos, como se fossem as tampas de um prisma hexagonal que envolve os carbonos da molécula. Na figura 6.5 são mostradas as representações gráficas do aleno com os 12, 16 e 24 centros extras utilizados nos cálculos. Em cada centro extra, no cálculo com 12 e 16 centros extras,

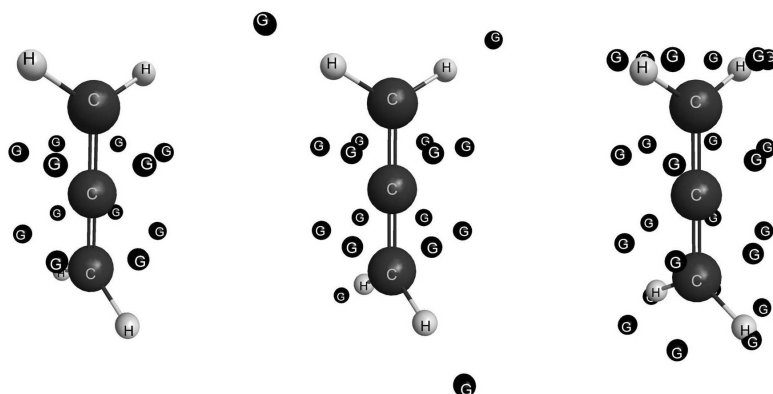


Figura 6.5: Representação gráfica da molécula aleno com 12, 16 e 24 centros extras, como utilizados nos cálculos de espalhamento.

Tabela 6.2: Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções Gaussianas cartesianas usadas no átomo de carbono no cálculo indicado como base difusa.

Carbono		
	Expoente	Coeficiente
Tipo <i>s</i>	4232,6100000	0,006227999486
	634,8820000	0,047675996062
	146,0970000	0,231438980884
	42,4974000	0,789107934824
Tipo <i>s</i>	14,1892000	0,791751082815
	1,9666000	0,321870033667
Tipo <i>s</i>	5,1477000	1,00
Tipo <i>s</i>	0,4962000	1,00
Tipo <i>s</i>	0,1533000	1,00
Tipo <i>s</i>	0,0500000	1,00
Tipo <i>s</i>	0,0200000	1,00
Tipo <i>s</i>	0,0100000	1,00
Tipo <i>s</i>	0,0040000	1,00
Tipo <i>p</i>	18,1557000	0,039195986724
	3,9864000	0,244143917307
	1,1429000	0,816774723353
Tipo <i>p</i>	0,3594000	1,00
Tipo <i>p</i>	0,1146000	1,00
Tipo <i>p</i>	0,0500000	1,00
Tipo <i>p</i>	0,0200000	1,00
Tipo <i>p</i>	0,0070000	1,00
Tipo <i>d</i>	1,0970000	1,00
Tipo <i>d</i>	0,3180000	1,00
Tipo <i>d</i>	0,0900000	1,00

foram centradas duas funções gaussianas, uma do tipo s com expoente 0,144 e uma do tipo p com expoente 0,2. No cálculo com 24 centros extras foram centradas uma função do tipo s e uma do tipo p em cada centro que formam os dois hexágonos entre os C e apenas uma do tipo s nos centros que formam os hexágonos das tampas. Os resultados obtidos com 12, 16 e 24 centros extras serão apresentados ao longo do texto sob o rótulo EP-4, EP-5 e EP-6. No total, foram empregadas (228/181) funções no cálculo EP-4, (244/197) funções no EP-5 e (240/193) EP-6. Como nesta etapa o objetivo foi de apenas aumentar a base de gaussianas empregadas no cálculo, foi adotado o mesmo critério de polarização adotado anteriormente. Tal que foram empregadas 10698 configurações no EP-4, 10868 configurações no EP-5 e 10702 configurações no EP-6.

Por fim, com o objetivo de testar o quão sensível os resultados são à expansão do espaço de configurações, foi realizado um cálculo empregando a base $6-311++G(3d,1p)$ com 12 centros, porém utilizando mais orbitais vazios nos cálculos. Neste último cálculo foram empregados os 78 primeiros MVOs como orbitais de partícula, e os mesmo 78 primeiros MVOs somados aos 11 orbitais ocupados como orbitais de espalhamento, num total de 89 orbitais, totalizando 14954 configurações. Este cálculo será chamado de EP-7. Na tabela 6.3 são compendiados os detalhes dos cálculos EP-1 a EP-7.

Na figura 6.6 são apresentadas as seções de choque calculadas para a simetria A_1 , obtidas nas aproximações EP-1 a EP-7. Desta figura, nota-se que, conforme são incluídas mais funções gaussianas nos centros extras, mais pronunciada é a seção de choque a baixas energias. Esse comportamento, acompanhado de um deslocamento do mínimo da seção de choque para energias maiores, indica uma melhor descrição dos efeitos de polarização da molécula devido à presença do pósitron do contínuo. Quando comparadas as bases sem centros extras, nota-se que a que oferece a melhor descrição da polarização é a base difusa. Já, ao comparar os cálculos EP-4 e EP-7, com 12 centros extras que diferem apenas pelo número de MVOs empregados, nota-se que o cálculo EP-7 descreve melhor os efeitos de polarização pois é o que apresenta a seção de choque de maior magnitude a

Tabela 6.3: Tabela com os detalhes dos cálculos EP-1 a EP-7 realizados para a simetria A_1 da molécula de aleno: Base, quantidade de centros extras, número de orbitais de buraco (b), partícula (p) e espalhamento (e) e número de configurações.

rótulo	Base	centros extras	orbitais	configurações
EP-1	6-311++G(3d,1p)	0	8b65p76e	11326
EP-2	6-311++G(3d,3p)	0	8b65p76e	11130
EP-3	base difusa	0	8b65p76e	10952
EP-4	6-311++G(3d,1p)	12	8b65p76e	10698
EP-5	6-311++G(3d,1p)	16	8b65p76e	10868
EP-6	6-311++G(3d,1p)	24	8b65p76e	10702
EP-7	6-311++G(3d,1p)	12	8b78p89e	14954

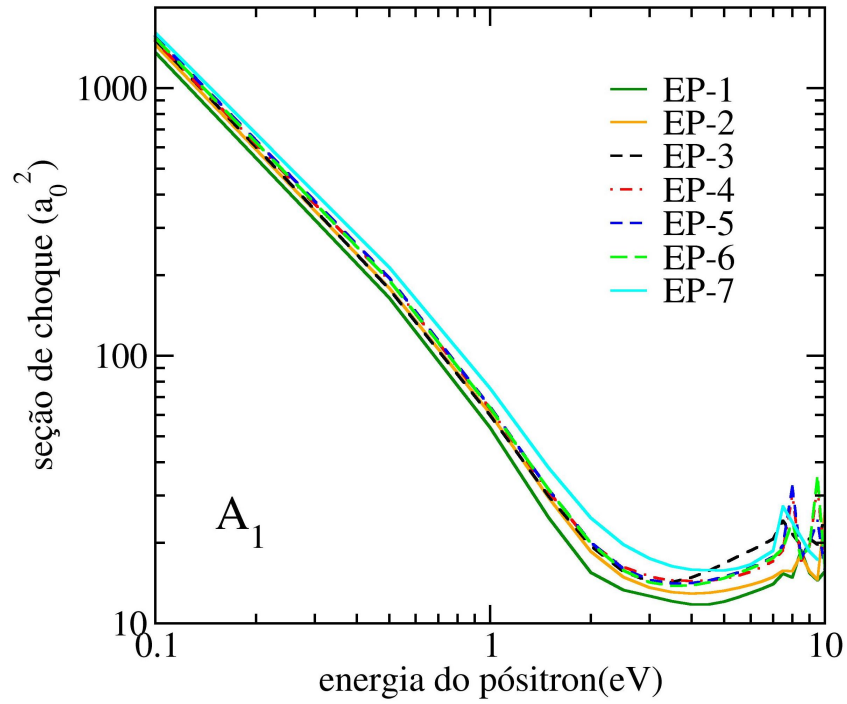


Figura 6.6: Seções de choque calculadas para a simetria A_1 para o espalhamento de pósitrons por aleno. As SCs foram calculadas na aproximação estático-polarização para energias até 10 eV, utilizando diferentes bases.

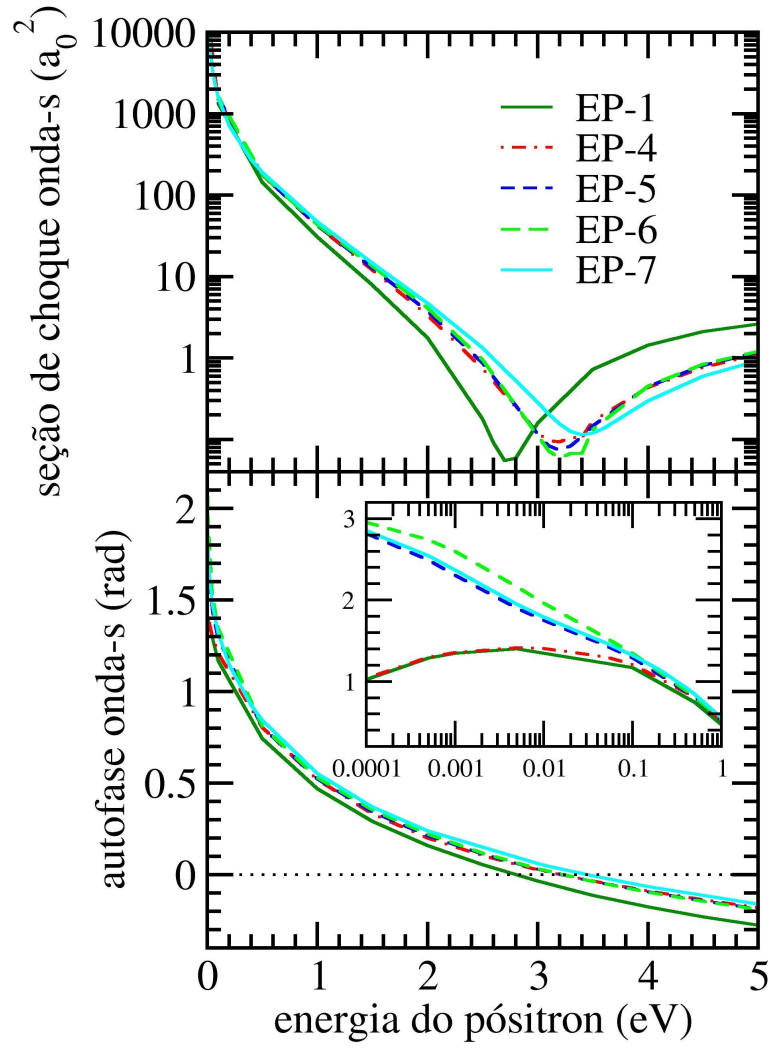


Figura 6.7: Comparação das seções de choque (painel superior) e respectiva autofase (painel inferior) para a onda parcial de $l = 0$, obtidas nas aproximações EP-1, EP-4, EP-5, EP-6 e EP-7. Na inserção do painel inferior é mostrada a autofase para $l = 0$ em baixas energias de incidência.

baixas energias e tem o mínimo deslocado mais para a direita.

Como visto no cálculo EP-1, a seção de choque da simetria A_1 é predominantemente devida ao espalhamento da onda-s para baixas energias, assim, é interessante comparar a seção de choque e a autofase da onda-s para os diversos cálculos. Esta comparação é mostrada na figura 6.7 apenas para os cálculos EP-1 e EP-4 a EP-7, que empregam a mesma base para descrever os elétrons da molécula e diferem apenas pela quantidade de funções gaussianas extras ou pelo número de configurações empregadas. Note, da figura 6.7, que as autofases se anulam na mesma energia em que as seções de choque passam pelo mínimo nos diferentes cálculos, corroborando o mínimo de Ramsauer-Townsend. Ainda é notável que os mínimos se deslocam para energias maiores quando comparados os cálculos EP-1 a EP-7. Na tabela 6.4 são apresentadas as posições do mínimo obtidos nos diversos cálculos. Sabe-se que o mínimo de Ramsauer-Townsend se move para

Tabela 6.4: Tabela comparando as posições do mínimo de Ramsauer-Townsend obtidos com os diferentes cálculos de EP-1 a EP-7.

rótulo	posição
EP-1	2,7 eV
EP-2	2,8 eV
EP-3	3,0 eV
EP-4	3,2 eV
EP-5	3,3 eV
EP-6	3,3 eV
EP-7	3,4 eV

maiores energias quanto mais atrativo é o potencial de interação. Como o potencial de polarização é atrativo, é verdade afirmar que quão melhor for a descrição dos efeitos de polarização, em maiores energias estará o mínimo. Assim, da figura 6.7 e da tabela 6.4, pode-se dizer que o cálculo que oferece a melhor descrição da polarização é o EP-7, que revela o mínimo em 3,4 eV, 0,7 eV acima do cálculo EP-1.

No painel inferior da figura 6.7, são mostradas as autofases para a onda- s dos cálculos EP-1 e EP-4 a EP-7 e, no detalhe deste painel, as mesmas autofases são mostradas dando ênfase à região de energias de incidência bastante baixas (0,0001 eV a 1 eV). Note, do painel inferior, que as autofases dos cálculos EP-1 e EP-4 tendem a $\pi/2$ enquanto as autofases para os cálculos EP-5 a EP-7 passam por este valor e continuam a aumentar. Da inserção neste painel, nota-se que as autofases para os cálculos EP-1 e EP-2 apresentam inclinação (tangente) positiva, implicando em um comprimento de espalhamento negativo, como discutido na seção 2.4. Já as autofases para os cálculos EP-5, EP-6 e EP-7 apresentam inclinação negativa e, portanto, um comprimento de espalhamento positivo. Assim, os cálculos EP-1 e EP-4 suportam a presença de um estado virtual para o espalhamento de pósitrons por aleno, enquanto os outros cálculos suportam um estado ligado. Com isso, conclui-se que os cálculos EP-5 a EP-7 produzem um potencial efetivo sentido pelo pósitron incidente mais atrativo que os outros cálculos, indicando, assim, uma melhor descrição nos efeitos de polarização. Calculando os comprimentos de espalhamento, como feito para o espalhamento de elétrons e pósitrons por benzeno, nos capítulos anteriores, foi encontrado $\alpha = -637,0 a_0$ para o cálculo EP-4 e $\alpha = 110,2 a_0$ para o cálculo EP-7. Embora não tenha sido encontrado, na literatura, nenhum outro dado experimental para a molécula de aleno, dados para as moléculas de eteno (C_2H_4) e propano (C_3H_6)⁴, indicam a presença de um estado ligado entre pósitron e molécula alvo. Dada a similaridade entre as moléculas, justifica-se que os cálculos que melhor representam o espalhamento de pósitrons por aleno seriam os cálculos que suportam a presença do estado ligado pósitron-aleno.

Na figura 6.8 é apresentada a decomposição por simetria, de acordo com o grupo C_{2v} , das seções de choque integral calculadas nas aproximações EP-1, EP-4 e EP-7, para analisar os efeitos da inclusão dos centros extras e de expansão do espaço de configuração.

⁴as moléculas de eteno e propano apresentam algumas similaridades com a molécula de aleno. Entre eteno e aleno: a presença de duplas ligações entre os átomos de carbono. Entre aleno e propano: o mesmo número de átomos de carbono.

Da figura 6.8 nota-se que, de modo geral, os dois cálculos apresentam comportamento similares, porém, a baixas energias, a inclusão de funções extras e a expansão do espaço de configurações descreve melhor não somente os fenômenos físicos observados na simetria A_1 como também a barreira de momento angular presente nas representações irredutíveis B_1 e B_2 , que quase dobra de intensidade quando comparados os cálculos EP-1 e EP-7. Já foi mostrado, para a molécula de CO_2 [122], que a correta descrição da barreira de momento angular é fundamental para a descrição da seção de choque integral.

Finalmente, na figura 6.9 são apresentadas as seções de choque diferenciais obtidas nas aproximações EP-1, EP-4 e EP-7, para energias de incidência entre 0,5 e 5,0 eV, e de forma geral, nota-se compatibilidade entre os três cálculos. Os resultados obtidos com o cálculo EP-7 foram usados para propor uma correção aos dados experimentais nas energias de 1, 2 e 4 eV, usando os ângulos indicados por Karwars e co-autores [130].

Na figura 6.10 são comparadas as SCIs obtidas com os cálculos EP-1, EP-4 e EP-7 aos dados experimentais de SCT e aos dados experimentais corrigidos para o espalhamento a baixos ângulos, aqui propostos. Na mesma figura foram incluídos os resultados teóricos e experimentais para a molécula de eteno, a fim de comparação. Dos três resultados calculados apresentados, nota-se que as seções de choque obtidas na aproximação EP-7 apresentam maior magnitude que os outros resultados. Ressalta-se que, especialmente nas energias próximas de 1 eV, essa maior magnitude é devida não somente à seção de choque da simetria A_1 , como também à melhor descrição da barreira de momento angular presente nas simetrias B_1 e B_2 . Já da comparação entre as seções de choque do aleno e do eteno, nota-se alguma similaridade entre os resultados embora a magnitude das seções de choque do aleno seja maior que as do eteno. Isso já era esperado, uma vez que o aleno é maior que a molécula de eteno apresentando um átomo de carbono a mais. Embora a correção tenha sido proposta em apenas três energias, nota-se a importância do espalhamento a baixos ângulos uma vez que os dados corrigidos apresentam o comportamento fisicamente correto. Note, em especial em 1 e 2 eV, que os dados corrigidos

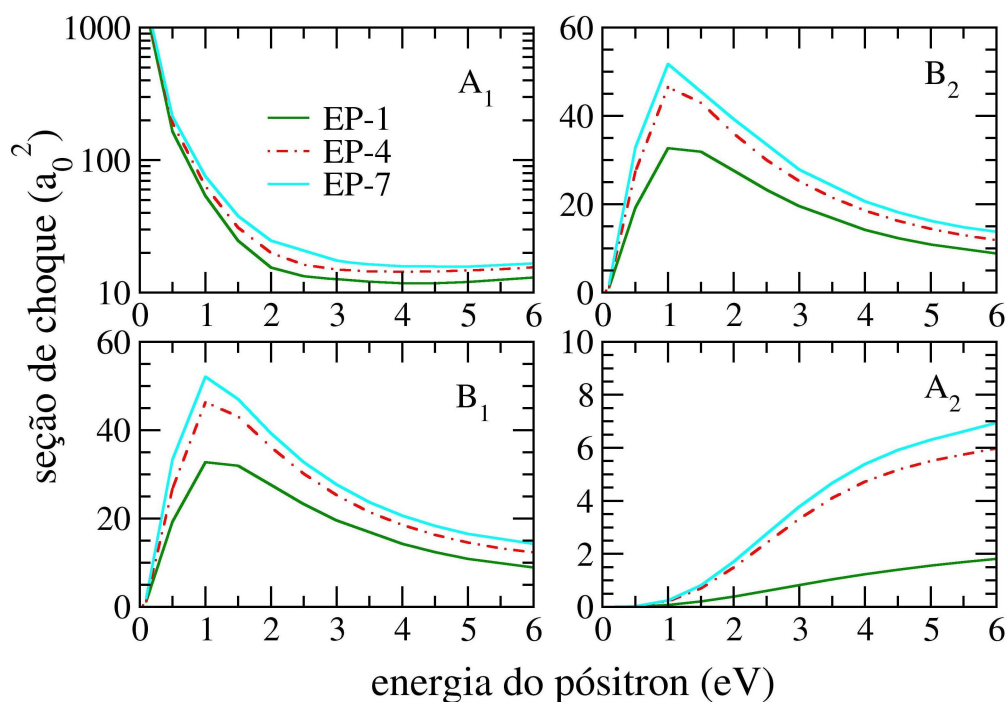


Figura 6.8: Comparação da decomposição por simetria da seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por aleno, de acordo com o grupo C_{2v} . São apresentadas SCs calculadas nas aproximações EP-1, EP-4 e EP-7.

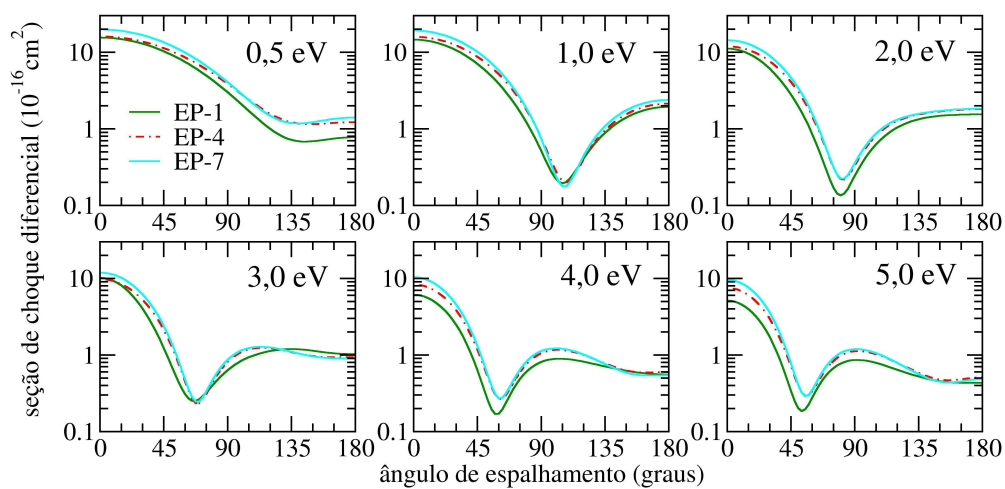


Figura 6.9: Comparação da seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons por aleno, calculadas nas aproximações EP-1, EP-4 e EP-7, para energias entre 0,5 e 5,0 eV.

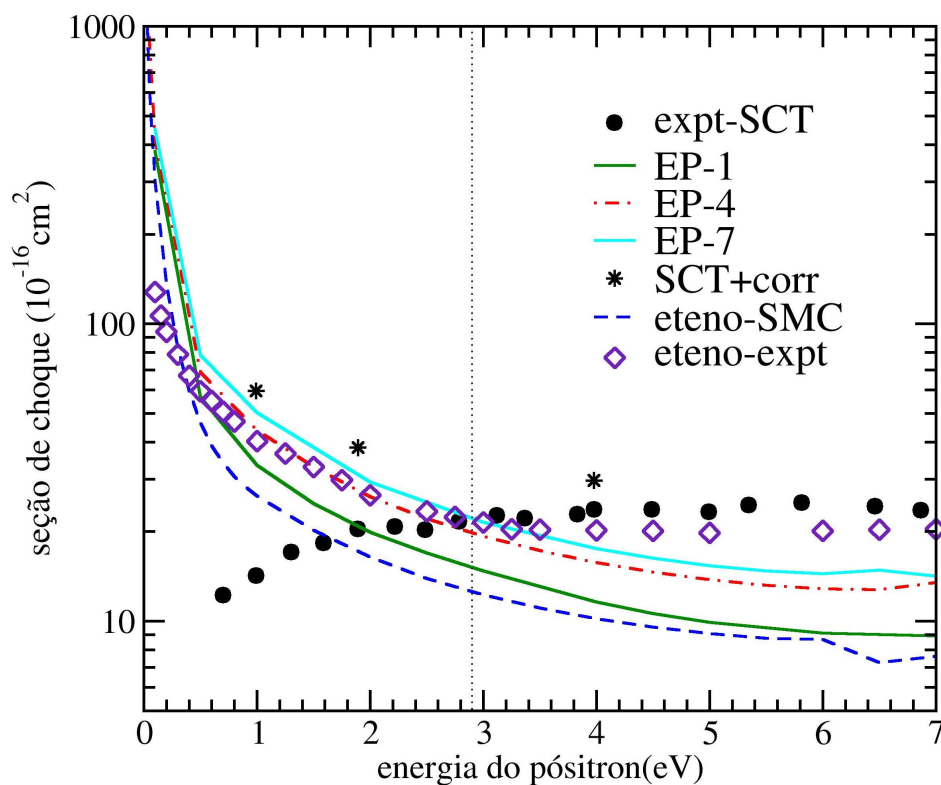


Figura 6.10: Comparação da seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por aleno, calculadas nas aproximações EP-1, EP-4 e EP-7, aos dados experimentais de SCT [48] e aos dados experimentais corrigidos para o espalhamento a baixos ângulos. Os dados para o aleno são comparados aos resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura para a molécula de eteno (C_2H_4) [127].

se apresentam acima dos dados experimentais para o eteno, enquanto os dados sem a correção estão abaixo.

Nesta seção foram apresentados resultados obtidos para cálculos de espalhamento de pósitrons de baixa energia por moléculas de aleno. Devido à dificuldade em descrever corretamente os efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por moléculas, foram realizados cálculos sistemáticos para esse sistema. Buscou-se avaliar o quanto a ampliação dos espaços de uma e de $(N+1)$ partículas influenciam na descrição dos efeitos de polarização da nuvem eletrônica. Assim, foram realizados cálculos empregando bases de tamanhos diferentes, expandindo a base de uma partícula através da inclusão de centros extras sem carga, e também a expansão do espaço de configurações de $(N+1)$ partículas. Pode-se concluir que, para a molécula de aleno, tanto o aumento da base de uma partícula quanto o aumento do espaço de configurações empregados nos cálculos, melhoram a descrição dos efeitos de polarização. Por exemplo, para os cálculos aqui apresentados, os melhores resultados foram obtidos com a base 6-311++G(3d,1p) com 12 centros extras com funções s e p centradas neles e com a utilização de um espaço de configurações maior, com quase 15 mil configurações apenas na simetria A_1 . Os resultados calculados foram comparados aos dados experimentais disponíveis para a mesma molécula e a resultados teóricos e experimentais para a molécula de eteno, que difere do aleno por um átomo de carbono. Notou-se alguma similaridade entre os resultados para as duas moléculas, com as seções de choque o aleno em maior magnitude que as do eteno. Como os resultados experimentais disponíveis para o aleno foram obtidos em um espectrômetro com baixa resolução angular, tem-se que este não apresenta o comportamento fisicamente correto a baixas energias [119]. Assim, foi proposta uma correção aos dados experimentais, usando as seções de choque diferenciais calculadas para incluir a informação relativa ao espalhamento a baixos ângulos.

6.2 Espalhamento de pósitrons por silano

Nesta seção serão apresentadas as seções de choque calculadas para o espalhamento de pósitrons por silano (SiH_4), cuja estrutura geométrica é mostrada na figura 6.11. O espalhamento de pósitrons por SiH_4 foi investigado tanto teórico quanto experimentalmente. Em 1985 Mori e co-autores reportaram SCTs preliminares obtidas experimentalmente para o espalhamento de pósitrons por silano [132] e, em 1994, Sueoka, Mori e Hamada reportaram SCTs para pósitrons incidentes com energias entre 1 e 400 eV [50]. Teoricamente o espalhamento de pósitrons por silano foi investigado por Jain e Gianturco, em 1991, para energias de impacto até 7 eV [49]. Anos antes, Jain havia estudado teoricamente o impacto de pósitrons com energias entre 30 eV e 400 eV com silano [133], porém como estes resultados estão fora da região energética desta parte do trabalho, não serão comparados aos presentes resultados.

Apesar de o silano pertencer ao grupo T_d , os cálculos foram realizados dentro do grupo de simetria pontual C_{2v} ⁵. Na figura 6.11 é apresentada a estrutura geométrica do silano. Quando trabalhado no grupo C_{2v} , o átomo de silício é colocado no centro de um cubo, e cada um dos H são colocados em quatro dos oito vértices do cubo, tal que os dois planos diagonais do cubo coincidem com os planos de simetria do grupo C_{2v} .

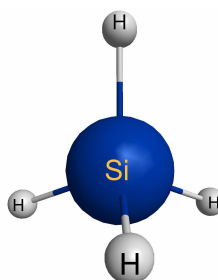


Figura 6.11: Estrutura geométrica da molécula de silano, pertencente ao grupo pontual de simetria T_d .

Os cálculos de espalhamento foram realizados empregando a geometria experimental

⁵as representações irredutíveis dos dois grupos se relacionam por: $A_1^{C_{2v}} = A_1^{T_d} + T_2^{T_d} + E^{T_d}$; $A_2^{C_{2v}} = A_2^{T_d} + T_1^{T_d} + E^{T_d}$; $B_1^{C_{2v}} = T_1^{T_d} + T_2^{T_d}$; $B_2^{C_{2v}} = T_1^{T_d} + T_2^{T_d}$.

da molécula [134] e a base TZV++(3*d*,3*p*), conforme implementada no Gamess [98], foi empregada para descrever os elétrons da molécula. Os efeitos de polarização foram incluídos via excitação virtual simples do alvo, conforme descrito no capítulo de teoria. Foram empregados os orbitais virtuais modificados, obtidos a partir da remoção de seis elétrons da molécula, para representar os orbitais vazios. Inicialmente, foram empregados os quatro orbitais ocupados de valência como orbitais de buraco, os 67 primeiros MVOs como orbitais de partícula e os mesmos 67 MVOs somados aos nove orbitais ocupados como orbitais de espalhamento, totalizando 76 orbitais de espalhamento, tal que foram empregadas 20460 configurações no total. Este cálculo receberá o rótulo de EP 1 ao longo deste texto. Em seguida, foi realizado mais um cálculo, agora empregando todos os nove orbitais ocupados como orbital de buraco, todos os 83 MVOs como orbitais de partícula e todos os orbitais, os 9 ocupados com os 83 MVOs, como orbitais de espalhamento (92e). Este cálculo empregou quase 70 mil configurações e receberá a legenda de EP 2 ao longo deste texto.

Na figura 6.12 são apresentadas as seções de choque integrais calculadas para o espalhamento elástico de pósitrons por silano. Os dados são apresentados na aproximação estático-polarização, em dois cálculos diferentes, EP 1 e EP 2. Os presentes dados são comparados aos resultados teóricos de Jain e Gianturco [49] e aos dados experimentais de seção de choque total de Sueoka de co-autores[50]. Da comparação entre as duas seções de choque calculadas com o SMC, EP 1 e EP 2, nota-se que a inclusão de quase 50 mil configurações nos cálculos não melhora a descrição do problema de espalhamento, pois as duas seções de choque caminham juntas em toda a faixa de energia considerada. Ao comparar os presentes resultados com os dados disponíveis na literatura [49, 50], destaca-se que os resultados teóricos são bastante compatíveis entre eles e tanto os presentes resultados quanto os dados de Jain e Gianturco [49] não apresentam um bom acordo com os dados experimentais.

Apesar do aparente desacordo entre dados teóricos e experimentais, deve-se destacar

que como os presentes resultados consideram apenas o espalhamento elástico de pósitrons por moléculas, não é esperado bom acordo com dados de SCT para energias acima da energia de abertura do canal de formação de positrônio, que foi estimada em 4,4 eV, para esta molécula⁶. Entretanto, nota-se alguma discrepância entre dados teóricos e experimentais mesmo em energias mais baixas, mostrando a necessidade de uma investigação mais aprofundada da descrição dos efeitos de polarização.

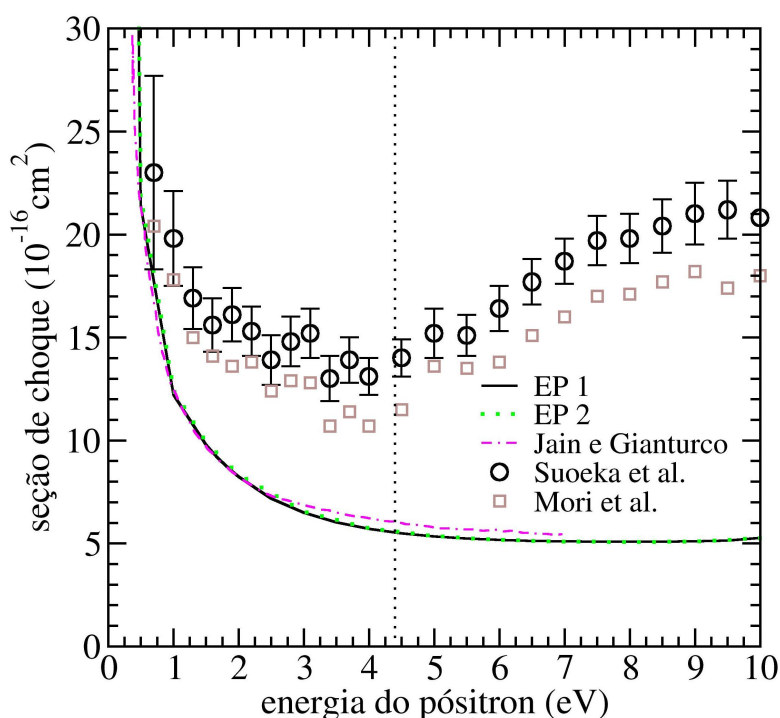


Figura 6.12: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por silano. Os dados são apresentados na aproximação EP1 e EP2 e comparados a dados teóricos [49] e experimentais [50, 132] disponíveis na literatura. A linha vertical pontilhada indica a energia de abertura do canal de formação do positrônio para esta molécula.

Como a expansão do espaço de configurações empregados nos cálculos de espalhamento não introduziu melhora significativa na descrição dos efeitos de polarização, parece interessante investigar a influência da base de uma partícula nos resultados. Assim, a base foi expandida incluindo funções extras em centros sem carga, de forma similar ao

⁶empregando a energia de ionização da molécula, obtida experimentalmente em 11,2 eV [135].

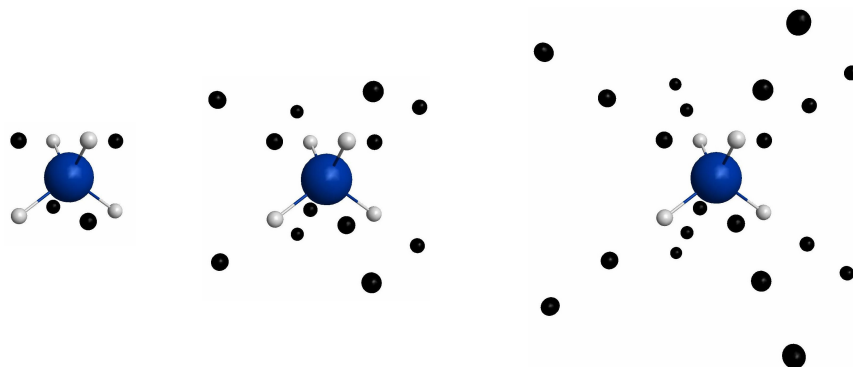


Figura 6.13: Representação gráfica da molécula silano com os 4 (esquerda), 12 (centro) e 20 (direita) centros extras empregados nos cálculos.

que foi feito na seção anterior para o aleno. Primeiro, foram incluídas funções em quatro centros extras que, juntamente com os átomos de H ocupam todos os vértices de um cubo centrado no átomo de silício. Foram empregadas funções do tipo *s* e *p* (EP 3) e funções do tipo *s*, *p* e *d* (EP 4). Então foram realizados mais dois cálculos adicionais, agora com 12 centros extras, os quatro anteriores e mais 4 colocados em um cubo cujo o lado vale o dobro do cubo formado pelo H e os 4 centros extras. E, novamente, foram realizados os cálculos com funções do tipo *s* e *p* (EP 5) e adicionalmente, funções do tipo *d* (EP 6). Finalmente, foi realizado um cálculo empregando funções em 20 centros extras, apenas com funções do tipo *s* e *p*, em que os 8 centros adicionais foram colocados em um cubo cujo lado vale o triplo do lado do cubo inicial, esse cálculo foi rotulado de EP 7. Em todos esses cálculos foram empregados MVOs gerados a partir da remoção de seis elétrons e escolhidos os orbitais de buraco, espalhamento e partícula de tal forma que a quantidade de configurações fosse similar à empregada no cálculo EP 1 (pouco mais de 20 mil configurações). Na figura 6.13 são apresentadas as representações gráficas do silano com os 4, 12 e 20 centros extras empregados nos cálculos e, na tabela 6.5 estão compendiados os detalhes dos sete cálculos realizados para esta molécula, apresentando a quantidade de centros extras empregados e o tipo das funções, o número de orbitais de buraco (b), partícula (p) e espalhamento bem como o número de configurações por

simetria e o número total de configurações empregadas em cada cálculo.

Tabela 6.5: Resumo com os detalhes dos cálculos realizados para o silano: número de orbitais empregados de buraco (b), partícula (p) e espalhamento (e); número de centros extras (N c.e.) e tipos de funções empregadas nos centros extras; número de configurações (CSFs) empregadas por representação irredutível do grupo C_{2v} e total de CSFs empregados em cada cálculo rotulados como EP 1 a EP 7.

rótulo	# orbitais	N c.e. (tipo função)	A1	B1	B2	A2	total CSFs
EP 1	4b67p76e	0	5677	5114	5114	4555	20460
EP 2	9b83p92e	0	19098	17200	17200	15318	68816
EP 3	4b69p78e	4 (s,p)	5883	5408	5408	4937	21636
EP 4	4b69p78e	4 (s,p,d)	5812	5414	5414	5023	21663
EP 5	4b70p79e	12 (s,p)	6004	5564	5564	5131	22263
EP 6	4b69p78e	12 (s,p,d)	5840	5434	5434	5035	21743
EP 7	4b70p79e	20 (s,p)	6102	5572	5572	5049	22295

Na figura 6.14 são apresentadas as seções de choque integrais calculadas para o espalhamento elástico de pósitrons por silano obtidas com os diferentes esquema de polarização discutidos acima e comparadas aos dados disponíveis na literatura [49, 50, 132]. As SCIs obtidas na aproximação EP 1 e EP 2 são as mesmas já apresentadas na figura 6.12 que foram inseridas novamente na figura por comparação com os novos cálculos. Quando comparados os cálculos EP 1 e EP 3, que diferem entre eles apenas pela inclusão de funções do tipo s e p nos quatro centros adicionais, nota-se que há uma sensível melhora nos resultados calculados. A SCI EP 3 caminhou em direção aos dados experimentais tal que, agora, há algum acordo entre ambos resultados, considerando-se a barra de erro experimental. Ao incluir as funções d nos centros extras, aproximação EP 4, nota-se que a seção de choque aumenta em magnitude e se aproxima ainda mais dos dados experimentais. O cálculo EP 5 é uma extensão do EP 3, em que são incluídas funções do tipo s e p em mais oito centros extras, enquanto o EP 6 também emprega 12 centros extras, porém com funções do tipo s , p e d . Nota-se que há uma sensível melhora quando comparado EP 5 com EP 3. Porém, quando comparadas SCs obtidas com EP 5 e EP 4, os resultados parecem bastante compatíveis de forma geral, e EP 4 parece fornecer melhores

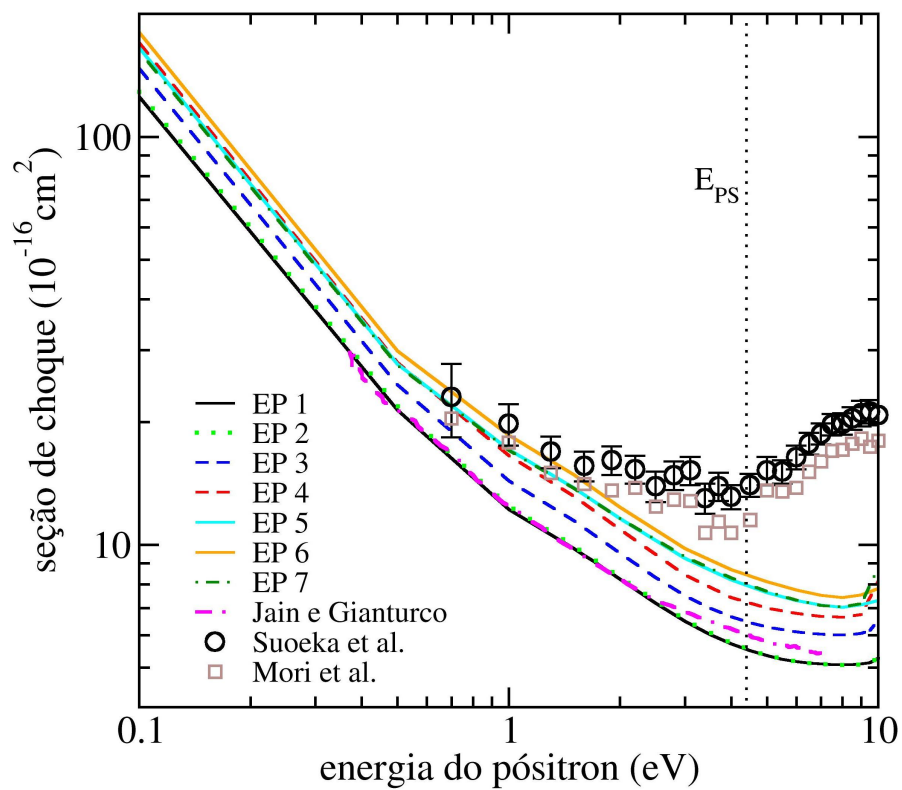


Figura 6.14: Comparação de diferentes cálculos da SCI para o espalhamento de pósitrons por silano com dados disponíveis na literatura [50, 132]. Os dados são apresentados na aproximação EP1 a EP7 que diferem pela inclusão de funções extras no cálculo de espalhamento, como discutido no texto. A linha vertical pontilhada indica a energia de abertura do canal de formação do positrônio para esta molécula.

resultados em energias mais baixas. Já da comparação do EP 6 com os outros cálculos, nota-se que este é o conjunto de resultados que oferece melhor acordo com dados experimentais, mesmo quando comparado com os resultados EP 7 que emprega 20 centros extras com funções apenas do tipo s e p . Assim, tem-se que os efeitos de polarização, neste caso, parecem melhor descritos pela aproximação EP 6, revelando a importância da ampliação da base de uma partícula pela adição de funções extras e especialmente, do uso das funções d .

Na figura 6.15 é apresentada a decomposição por simetria, de acordo com o grupo C_{2v} da seção de choque integral. Nota-se que o comportamento da seção de choque integral é ditado especialmente pela representação irreduzível totalmente simétrica A_1 . Esta será discutida com mais detalhes no próximo parágrafo. Das outras representações irreduzíveis, destaca-se as estruturas presentes nas representações irreduzíveis B_1 e B_2 que, nas proximidades de 1 eV, representam mais da metade da seção de choque integral. Similarmente ao que foi visto para a molécula de aleno, essas estruturas são classificadas como barreiras de momento angular. Como visto na seção anterior, e como mostrado por Sanchez e co-autores, para a molécula de CO_2 [122], a correta descrição dessas barreiras de momento angular é de extrema importância na correta descrição da magnitude da seção de choque integral.

Como comentado, o comportamento da seção de choque integral parece ser descrito principalmente pela simetria A_1 . Em especial, nota-se que a grande magnitude da SCI a baixas energias é devida a seção de choque A_1 e pode estar associada a um estado virtual. Além disso, esta SC também apresenta um mínimo em energias próximas de 2 eV. Tanto o possível estado virtual, quanto o mínimo na seção de choque podem ser explicados pelo métodos das ondas parciais, em especial pelo espalhamento da onda- s ($l = 0$). Assim, é interessante analisar a seção de choque associada a onda- s e/ou sua respectiva autofase. Por esta razão, na figura 6.16 são reapresentadas as seções de choque calculadas para a simetria A_1 nas sete aproximações empregadas neste trabalho bem como as autofases

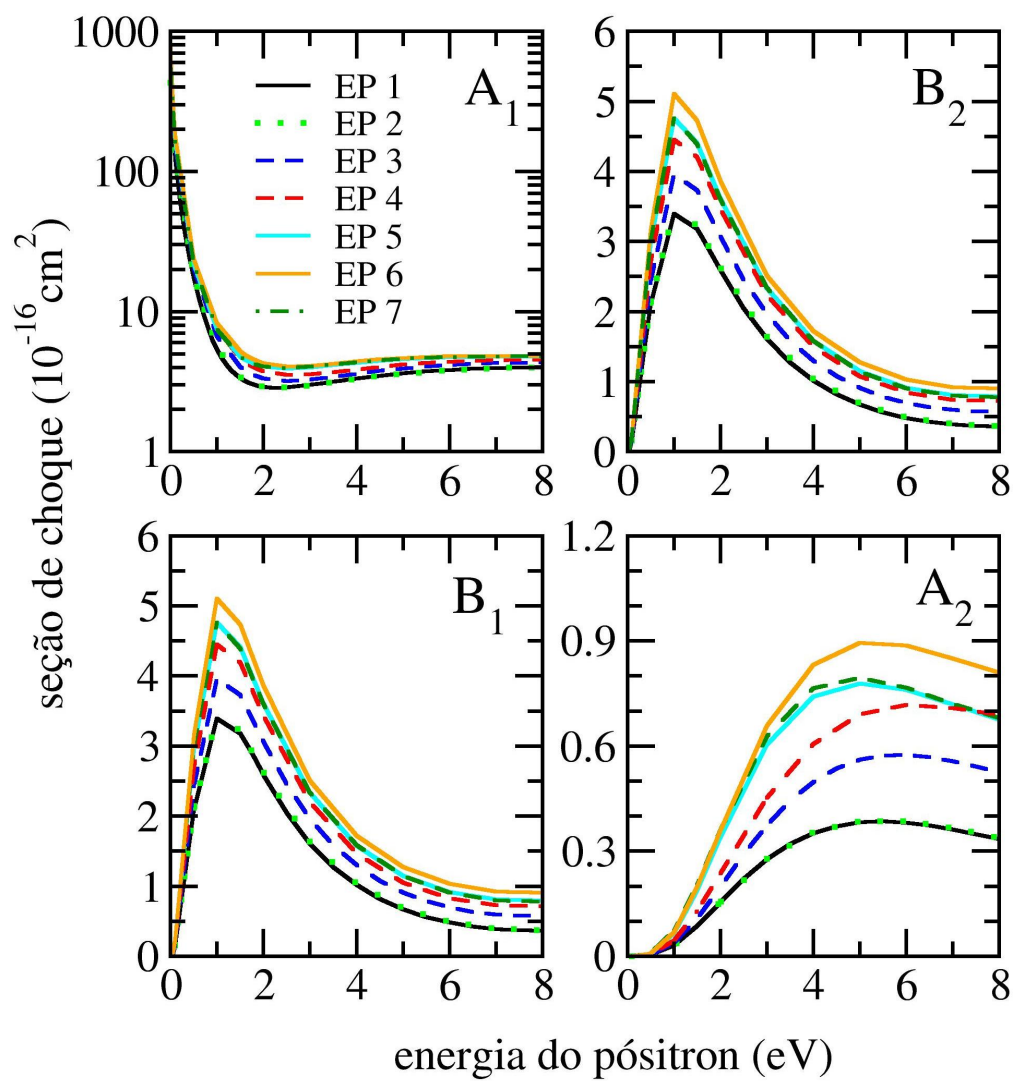


Figura 6.15: Decomposição da seção de choque calculada de acordo com o grupo C_{2v} para o espalhamento de pósitrons por silano.

para $l = 0$. Nota-se que o mínimo da seção de choque ocorre na mesma energia em

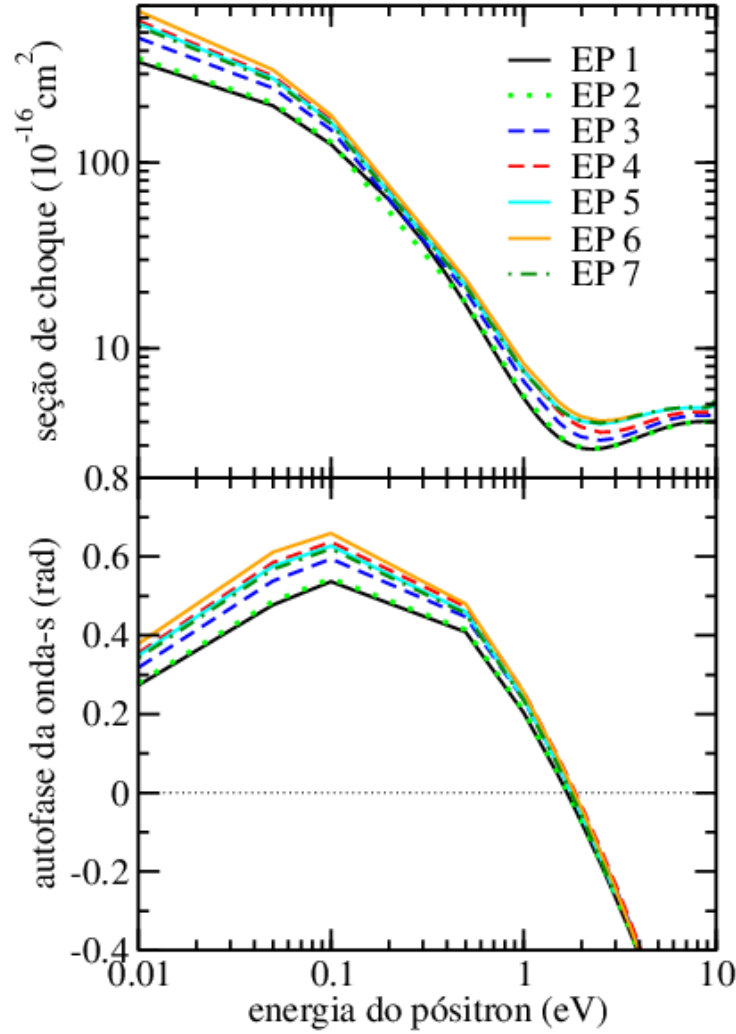


Figura 6.16: Seção de choque para a simetria A_1 e autofase para a onda-s calculadas para o o espalhamento de pósitrons por silano.

que a respectiva autofase passa por zero e sofre uma mudança de sinal, de positiva para negativa, assim como observado para as outras moléculas. Já a grande magnitude da seção de choque para baixas energias é característica de um estado virtual, que pode ser corroborado ou refutado pelo cálculo do comprimento de espalhamento. Os comprimentos de espalhamento foram calculados para todos os cálculos realizados e todos eles apontam a existência do estado virtual. Na tabela 6.6 são apresentadas as posições do mínimo de

Ramsauer-Townsend e o comprimento de espalhamento calculado para cada aproximação de EP 1 a EP 7. Note que as posições dos mínimos e os comprimentos de espalhamento

Tabela 6.6: Posições do mínimo de Ramsauer-Townsend, R-T (in eV), e comprimento de espalhamento, α (em unidades de a_0), para cada cálculo apresentado neste trabalho rotulados de EP 1 a EP 7.

label	R-T	α
EP 1	1,7	-10,9
EP 2	1,7	-11,2
EP 3	1,8	-12,9
EP 4	1,9	-14,6
EP 5	1,8	-14,3
EP 6	1,9	-15,7
EP 7	1,8	-14,0

encontrados corroboram algumas proposições feitas acima, quando da discussão da seção de choque integral. Primeiro, os cálculos EP 1 e EP 2 são completamente equivalentes, a despeito do segundo empregar mais do triplo de configurações que o primeiro. Também é ratificado que a inclusão de funções extras descrevem melhor os efeitos de polarização, pois em todos os cálculos que incluem funções extras o mínimo aparece em energia maior que os cálculos sem funções extras e o comprimento de espalhamento tem maior magnitude. Finalmente, nota-se a importância da inclusão das funções d , uma vez que os cálculos que fazem uso dessas funções, EP 4 e EP 6, apresentam resultados melhores até mesmo que os cálculos que fazem uso de mais centros extras.

Na figura 6.17 são apresentadas as seções de choque diferenciais. Nota-se que todos os cálculos apresentam acordo no comportamento angular da seção de choque para ângulos tipicamente maiores que 30 graus, porém o espalhamento a baixos ângulos depende fortemente da base empregada. A despeito da molécula não possuir momento de dipolo, ela possui uma polarizabilidade relativamente alta, cujo valor reportado experimentalmente é $32,24 a_0^3$ [136]. Assim, a maior intensidade na seção de choque a baixos ângulos, junto com o melhor acordo da SCI com os dados experimentais, indica uma melhor descrição

dos efeitos de polarização, que corrobora o cálculo EP 6 como o melhor para descrever o espalhamento de pósitrons de baixas energias por silano.

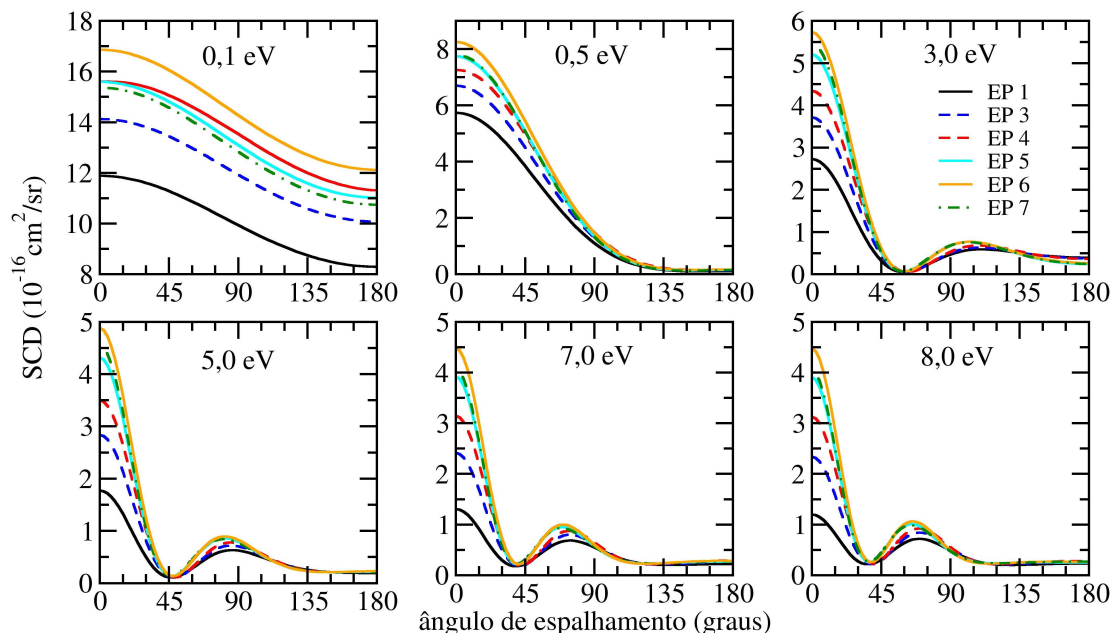


Figura 6.17: Seção de choque diferencial calculada para o espalhamento de pósitrons por silano em energias entre 0,1 e 8 eV. Os resultados foram obtidos na aproximação estático-polarização (EP1 a EP7).

Nesta seção foi apresentado um estudo sistemático da descrição dos efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por silano. Similarmente ao que foi visto para a molécula de aleno, a descrição dos efeitos de polarização é fortemente afetada pela expansão da base de uma partícula, que foi feita através da inclusão de funções adicionais em centros extras sem carga. Já com respeito à expansão do espaço de $(N + 1)$ partículas, foi visto que a polarização da nuvem eletrônica molecular parece depender pouco do aumento do espaço de configurações, uma vez que as seções de choque calculadas empregando a mesma base de uma partícula, porém com números de configurações diferentes, são completamente iguais. De forma geral, encontrou-se que o cálculo que melhor descreve os efeitos de polarização são os obtidos na aproximação EP 6, que emprega funções s , p e d em doze centros extras.

Capítulo 7

Considerações Finais

7.1 Conclusões

Nesta tese foram apresentadas seções de choque calculadas e experimentais para o espalhamento de elétrons por clorobenzeno. Teoricamente foi empregado o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais nas aproximações estático-troca mais polarização para energias entre 0,1 e 12 eV e na aproximação estático-troca para energias até 50 eV. Experimentalmente foi empregada a espectroscopia de perda de energia eletrônica de alta resolução, empregando o aparato experimental disponível no laboratório de colisões atômicas e moleculares da Universidade Nova de Lisboa, durante o período de estágio doutoral. O LCAM é liderado pelo Professor Doutor Paulo Limão-Vieira e o estágio doutoral foi realizado sob a supervisão do doutor Filipe Ferreira da Silva. Os dados obtidos experimentalmente precisaram ser normalizados aos valores teóricos para uma correta comparação, uma vez que a técnica de fluxo relativo, empregada para a obtenção de seções de choque em valores absolutos, não estava implementada no aparato experimental no momento da medida. De forma geral, encontrou-se um bom acordo da comparação entre os dados teóricos e experimentais. Os resultados apresentados no capítulo 3 foram publicados e fazem parte de um projeto de colaboração bilateral entre

Brasil e Portugal.

Também foi estudada, teoricamente, a colisão de elétrons de baixa energia por benzeno, 1,4-dioxano, ciclohexano, oxano, prolina e pirrolidina. A molécula de benzeno apresenta duas ressonâncias de forma na região de baixas energias, tendo sido reportada experimentalmente em 1,15 eV e 4,8 eV por espectroscopia de transmissão eletrônica [89]. Já os dados experimentais de seção de choque total reportam essas ressonâncias em 1,4 eV e por volta de 5 eV [94, 95]. Nesta parte da tese, buscou-se fazer um estudo sistemático da descrição dos efeitos de polarização para a caracterização da primeira ressonância do benzeno. Notou-se que, ao descrever esta ressonância empregando apenas excitações do alvo com acoplamento de spin singleto, como é feito normalmente para ressonâncias puramente de forma, induz-se uma convergência dos cálculos pois, mesmo cálculos que chegam aos limites computacionais atuais fornecem valores que distam dos dados experimentais. As seções de choque diferenciais e integrais foram apresentadas em duas aproximações que diferem apenas pelo tratamento da primeira ressonância. A primeira inclui apenas excitações do alvo com acoplamento singleto enquanto a segunda inclui, também, as excitações com acoplamento tripleto, tal que a primeira ressonância foi localizada em 1,8 eV e 1,4 eV, respectivamente, e a posição da segunda ressonância foi calculada em 4,85 eV. Da comparação com as seções de choque diferenciais experimentais disponíveis na literatura, mostrou-se que os presentes resultados calculados apresentam melhor acordo que os resultados anteriores obtidos com o mesmo método. Apesar de, a princípio, não ter sido encontrado um bom acordo entre as SCDs teóricas e experimentais nas energias de 1 e 2 eV, foi mostrado que ao comparar dados teóricos e experimentais na região da ressonância, ou seja, SCDs experimentais obtidas para energia de impacto de 1,1 eV com SCDs calculadas em 2,0 eV e 1,5 eV, para os dois cálculos apresentados, o acordo é melhor. Isso mostra que o cálculo descreve bem a ressonância, a despeito de colocá-la em energia ligeiramente maior que a experimental. Ainda, mostrou-se a presença de um estado virtual e de um mínimo de Ramsauer-Townsend, em 0,7 eV, para esta molécula,

resultados não reportados pelos outros trabalhos disponíveis na literatura.

A moléculas ciclohexano, oxano e 1,4-dioxano se relacionam entre elas, devido ao fato que o oxano e o 1,4-dioxano podem ser vistos como derivados do ciclohexano, obtidos a partir da substituição de um ou dois grupos CH_2 por átomos de oxigênio. Além disso, as três moléculas possuem, no estado fundamental, a conformação de cadeira como a mais estável. Da comparação dos resultados obtidos para as três moléculas encontrou-se que as seções de choque, especialmente as diferenciais, parecem depender fortemente da geometria molecular uma vez que elas apresentam comportamento angular similar, exceto para o espalhamento a baixos ângulos, onde o momento de dipolo do oxano induz um comportamento divergente nas suas SCDs a baixos ângulos. Também notou-se que as seções de choque do oxano parecem ser uma média entre as seções de choque do ciclohexano e do 1,4-dioxano. Ainda, os resultados calculados para as três moléculas foram comparados, quando possível, a resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura. Para o 1,4-dioxano, foram encontrados dados experimentais de seção de choque diferenciais, obtidos em energias entre 10 e 30 eV e resultados teóricos obtidos pelo método da matriz-R e com o método IAM-SCAR. Há um bom acordo entre os presentes resultados calculados e aqueles obtidos com a matriz-R, porém, os cálculos aqui apresentados suportam a existência de três ressonâncias de forma e de um mínimo de Ramsauer-Townsend, enquanto os resultados da matriz-R suportam apenas duas ressonâncias. Da comparação com os dados experimentais foi encontrado, de forma geral, um bom acordo, mas, devido à natureza puramente elástica do presente cálculo a magnitude das SCDs foi superestimada. Já foi mostrado na literatura, para a molécula de furano [90], que a inclusão de canais inelásticos nos cálculos permite a perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos, fazendo com que as SCDs calculadas tendam aos resultados experimentais. Assim, parece interessante futuros trabalhos com essa molécula que incluam os canais inelásticos nos cálculos. Já para as moléculas de oxano e ciclohexano foram encontrados apenas dados de seções de choque total, que podem ser comparadas às seções de cho-

que integrais elásticas uma vez que a baixas energias o canal elástico domina a seção de choque total. De forma geral foi observado um bom acordo, em especial, quanto as estruturas ressonantes, que aparecem, aproximadamente, nas mesmas energias.

Finalmente, o capítulo de espalhamento de elétrons é encerrado apresentando os resultados obtidos para as moléculas prolina e pirrolidina. A prolina, um dos aminoácidos presentes no corpo humano, junto com a pirrolidina constitui um sistema interessante, uma vez que ela pode ser vista como uma pirrolidina ligada a um ácido fórmico. De fato, há alguma similaridade entre as seções de choque calculadas da prolina com os resultados para a pirrolidina e para o ácido fórmico, este último, disponível na literatura [47], uma vez que a SCI e a SCTM da prolina é dominada, em energias tipicamente menores que 4 eV, pela ressonância de forma π^* oriunda do ácido fórmico, enquanto para as energias maiores as seções de choque são dominadas pelas ressonâncias σ^* associadas ao anel de pirrolidina. Em tempo, foram reportadas três ressonâncias para a prolina, em 1,7, 6,8 e 10 eV. A primeira, caracterizada como π^* , em 1,7 eV, está em excelente acordo com o valor experimental de 1,91 eV [108]. Na pirrolidina, foram encontradas duas estruturas ressonantes, em 7,0 e 10,2 eV, sendo a primeira em relativo bom acordo com dados experimentais de 6,01 eV [108].

O terceiro capítulo de resultados, o capítulo 5, foi destinado aos resultados obtidos dos cálculos de espalhamento elástico de pósitrons de baixas energias por moléculas de pirimidina, benzeno e tetraidrofurano. As moléculas pirimidina e tetraidropirano podem ser vistas como precursoras ou fragmentos de alguns componentes do DNA, como das bases timina, uracila e citosina para a primeiro e da ribose e desoxirribose para a segunda molécula. Os resultados para essas duas moléculas foram comparados a dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura, revelando, em geral, um bom acordo.

Já foi mostrado na literatura, para o espalhamento de elétrons, que as seções de choque do benzeno e de seus derivados nitrogenados se assemelham muito, mostrando que a substituição de um ou mais grupos CH do benzeno por átomos de nitrogênio

parece não afetar muito o comportamento angular de suas seções de choque. Por não haver nenhum estudo similar considerando um pósitron como projétil, foram realizados, também, cálculos de espalhamento de pósitrons por benzeno. Foram realizados dois cálculos: o primeiro, com a descrição dos efeitos de polarização em compatibilidade com os cálculos realizados para a pirimidina, enquanto no segundo, foi empregado um número maior de configurações no espaço de $(N + 1)$ partículas. Da comparação entre os dois cálculos do benzeno, nota-se que o segundo cálculo descreve melhor os efeitos de polarização pois, além das SCI elástica tender às SCTs experimentais, também nota-se que o mínimo de Ramsauer-Townsend aparece em energias maiores. Além disso, o segundo cálculo suporta um estado ligado para o benzeno, em total acordo com os dados experimentais que, além de reportarem um alto valor para o parâmetro de aniquilação, estimam um estado ligado entre pósitron-benzeno. Da comparação entre as seções de choque do benzeno e da pirimidina, nota-se, de forma geral, que seus comportamentos angulares são pouco afetados pela substituição dos dois grupos CH do benzeno por átomos de nitrogênio para formar a pirimidina, para ângulos intermediários a altos. No entanto, o espalhamento a baixos ângulos é fortemente afetado, uma vez que o momento de dipolo da pirimidina induz um comportamento divergente na seção de choque quando o ângulo de espalhamento tende a zero.

O último capítulo de resultados foi destinado ao estudo sistemático da descrição dos efeitos de polarização em duas pequenas moléculas apolares, aleno e silano. Nesta etapa buscou-se estudar como a base de uma partícula influencia na descrição dos efeitos de polarização bem como a ampliação do espaço de configurações, de $(N + 1)$ partículas. Analisa-se o quão melhor é a descrição dos efeitos de polarização a partir da comparação com os dados experimentais bem como pelos fenômenos físicos presentes para a molécula. De forma geral, notou-se que a inclusão de funções extras em centros sem cargas melhora a descrição dos efeitos de polarização.

Individualmente, notou-se que não só a inclusão de centros extras bem como a ampli-

ação do espaço de configurações melhoram a descrição dos efeitos de polarização para a molécula de aleno. Por exemplo, notou-se que a melhor descrição dos efeitos de polarização suporta um estado ligado entre o pósitron e o aleno. Apesar de não haver dados experimentais de parâmetro de aniquilação ou de energia de ligação para esta molécula, acredita-se que há a possibilidade de um estado ligado pósitron-aleno, uma vez que dados experimentais estimam este estado ligado para moléculas similares, como por exemplo o etileno (C_2H_4) e o propano (C_3H_8). O etileno difere do aleno por um átomo de C e uma dupla ligação a mais no aleno, enquanto o propano difere pelo número de átomos de H e, conseqüentemente, por duplas ligações presentes no aleno e ausentes no propano. A comparação entre seções de choque integral elástica teórica e total experimental não revela um acordo muito encorajador. Porém, destaca-se a necessidade de novas medidas para esta molécula uma vez que o único dado disponível é oriundo de um aparato de baixa resolução angular.

Já os resultados para o silano corroboram que a inclusão de funções em centros extras descrevem melhor os efeitos de polarização e, em especial, destaca-se a importância da inclusão de funções do tipo d nesses centros extras. Essas funções adicionais, por aumentarem o alcance da base de gaussianas, ajudam a descrever melhor os efeitos de polarização da nuvem eletrônica molecular. A comparação com os dados experimentais mostra que, ao incluir as funções extras, os resultados calculados tendem aos valores experimentais. Ainda, os resultados para esta molécula suportam um estado virtual com comprimento de espalhamento que variam de $-10,9 a_0$ a $-15,7 a_0$.

Embora, no decorrer desta tese, tenha-se tentado elucidar alguns assuntos relacionados ao espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas, ficaram alguma lacunas. Por exemplo, no caso do clorobenzeno foi visto que embora os presentes resultados apresentem bom acordo com a maioria dos dados experimentais disponíveis, há um trabalho experimental da dinâmica vibracional da formação de ressonâncias que, ao contrário dos presentes resultados e dos outros dados experimentais, apresentam dois valores para a

posição das ressonâncias mais baixas. Isso posto, parece bastante interessante um estudo teórico análogo. Ainda, a correlação do alvo parece de grande importância na descrição da primeira ressonância do benzeno. Já a respeito do espalhamento de pósitrons, embora os trabalhos apresentados nesta tese indiquem um caminho para a correta descrição dos efeitos de polarização do alvo, esta continua sendo um grande desafio do ponto de vista teórico, carecendo, assim, de novos estudos sistemáticos com este intuito.

7.2 Publicações Científicas

Os seguintes artigos são resultados do trabalho desta tese:

Theoretical and experimental study on electron interactions with chlorobenzene: Shape resonances and differential cross sections

de autoria de Alessandra Souza Barbosa, Márcio T. do N. Varella, Sergio d'A. Sanchez, João Ameixa, Francisco Blanco, Gustavo García, Paulo Limão-Vieira, Filipe Ferreira da Silva, e Márcio H. F. Bettega. Publicado na revista *The Journal of Chemical Physics*, vol. **145**, página 084311, no ano de 2016, cujos resultados foram apresentados no capítulo 3 desta tese.

Shape resonances, virtual state and Ramsauer-Townsend minimum in the low-energy electron collisions with benzene

de autoria de Alessandra Souza Barbosa e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *The Journal of Chemical Physics*, vol. **146**, página 154302 no ano de 2017. Os resultados foram apresentados na seção 4.1 desta tese.

Elastic scattering of low-energy electrons by 1,4-dioxane

de autoria de Alessandra Souza Barbosa e Márcio H. F. Bettega. Publicado na revista *The Journal of Chemical Physics*, volume **140**, página 184303, no ano de 2014, cujos resultados foram apresentados na seção 4.2 desta tese.

Collisions of low-energy electrons with cyclohexane

de autoria de Alessandra Souza Barbosa e Márcio H. F. Bettega. Publicado na revista *The Journal of Chemical Physics*, volume **141**, página 244307, no ano de 2014, cujos resultados foram apresentados na seção 4.2 desta tese.

Elastic scattering of low-energy electrons by tetrahydropyran

de autoria de Alessandra Souza Barbosa e Márcio H. F. Bettega, na revista *Journal of Physics: Conference Series*, vol. **635**, página 012016, no ano de 2015. Esses resultados foram apresentados na seção 4.2 desta tese.

Elastic cross sections for low-energy electron collisions with tetrahydropyran

de autoria de Alessandra Souza Barbosa e Márcio H.F. Bettega. Na revista *The European Physical Journal D*, vol. **70**, página 34, no ano de 2016. Esses resultados foram apresentados na seção 4.2 desta tese.

Low-energy positron scattering by pyrimidine

de autoria de Alessandra Souza Barbosa, Diego F. Pastega e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *The Journal of Chemical Physics*, vol. **143**, página 244316 no ano de 2015, cujos resultados foram apresentados na seção 5.1 desta tese.

Differential elastic electron scattering by pentane

de autoria de Kamil Fedus, C. Navarro, L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, Alessandra Souza Barbosa, e M. H. F. Bettega, publicado na revista *Physical Review A*, vol. **91**, página 042701 no ano de 2015. Os resultados deste artigo estão no apêndice B desta tese.

Além dos artigos citados acima, também foram publicados, durante o período de doutoramento, os seguintes artigos:

Low-energy electron scattering by carbon tetrachloride

de autoria de Giseli M. Moreira, Alessandra Souza Barbosa, Diego F. Pastega e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *Journal of Physics B*, vol. **49**, página 035202 no ano de 2016.

Combined experimental and theoretical study on the differential elastic scattering cross sections for acetone by electron impact energy of 7.0–50 eV

de autoria de D. F. Pastega, E. Lange, J. Ameixa, A. S. Barbosa, F. Blanco, G. García, M. H. F. Bettega, P. Limão-Vieira e F. Ferreira da Silva, publicado na revista *Physical Review A*, vol. **93**, página 032708, no ano de 2016.

Valence and Rydberg Excitations of 2,4- and 2,6-Difluorotoluene as Studied by Vacuum Ultraviolet Synchrotron Radiation and ab Initio Calculations

de autoria de A. Souza Barbosa, F. Ferreira da Silva, A. Rebelo, S. V. Hoffmann, M. H. F. Bettega e P. Limão-Vieira, na revista *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. **120**, página 8998, no ano de 2016.

Electron collisions with F₂CO molecules

de autoria de Thiago Corrêa Freitas, Alessandra Souza Barbosa, e Márcio Henrique Franco Bettega, na revista *Physical Review A*, vol. **96**, página 012702, no ano de 2017.

Referências Bibliográficas

- [1] M. A. Lieberman; A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing, 1a. ed.* John Wiley and Sons, 1994.
- [2] W. M. Huo; Y. K. Kim. Electron collision cross-section data for plasma modeling. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 27(5):1225–1240, 1999.
- [3] H. Nishimura; W. M. Huo; M. A. Ali; Y. K. Kim. Electron-impact total ionization cross sections of CF_4 , C_2F_6 , and C_3F_8 . *Journal of Chemical Physics*, 110(8):3811–3822, 1999.
- [4] B. Boudaïffa; P. Cloutier; D. Hunting; M.A. Huels; L. Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [5] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Dissociative electron attachment to dna. *Physical Review Letters*, 90:208102, 2003.
- [6] F. Martin; P. D. Burrow; Z. L. Cai; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. DNA strand breaks induced by 0-4 eV electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93(6), 2004.
- [7] J. Simons. How do low-energy (0.1-2 eV) electrons cause DNA-strand breaks? *Accounts of Chemical Research*, 39(10):772–779, 2006.

- [8] C. Winstead; V. McKoy; S. d'A. Sanchez. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. *Journal of Chemical Physics*, 127(8):085105, 2007.
- [9] C. Winstead; V. McKoy. Resonant interactions of slow electrons with DNA constituents. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(10-12):1258–1264, 2008.
- [10] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron collisions with gas-phase uracil. *Journal of Chemical Physics*, 125(17):174304, 2006.
- [11] C. Winstead; V. McKoy. Interaction of low-energy electrons with the purine bases, nucleosides, and nucleotides of DNA. *Journal of Chemical Physics*, 125(24):244302, 2006.
- [12] P. C. Dugal; H. Abdoul-Carime; L. Sanche. Mechanisms for low-energy (0.5-30 eV) electron-induced pyrimidine ring fragmentation within thymine- and halogen-substituted single strands of DNA. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(23):5610–5617, 2000.
- [13] P. Palihawadana; J. Sullivan; M. Brunger; C. Winstead; V. McKoy; G. Garcia; F. Blanco; S. Buckman. Low-energy elastic electron interactions with pyrimidine. *Physical Review A*, 84(6):062702, 2011.
- [14] Z. Mašín; J. D. Gorfinkiel; D. B. Jones; S. M. Bellm; M. J. Brunger. Elastic and inelastic cross sections for low-energy electron collisions with pyrimidine. *The Journal of Chemical Physics*, 136(14):144310, 2012.
- [15] A. Zecca; L. Chiari; G. García; F. Blanco; E. Trainotti; M. J. Brunger. Total cross sections for positron and electron scattering from pyrimidine. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(21):215204, 2010.

- [16] D. B. Jones; S. M. Bellm; P. Limão-Vieira; M. J. Brunger. Low-energy electron scattering from pyrimidine: Similarities and differences with benzene. *Chemical Physics Letters*, 535(0):30 – 34, 2012.
- [17] J. R. Ferraz; A. S. dos Santos; G. L. C. de Souza; A. I. Zanelato; T. R. M. Alves; M.-T. Lee; L. M. Brescansin; R. R. Lucchese; L. E. Machado. Cross sections for electron scattering by formaldehyde and pyrimidine in the low- and intermediate-energy ranges. *Physical Review A*, 87:032717, 2013.
- [18] C. Winstead; V. McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine . *Physical Review Letters*, 98 (11):113201, 2007.
- [19] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering by pyrazine. *Physical Review A*, 76(1):012712, 2007.
- [20] Z. Mašín; J. D. Gorfinkiel. Shape and core excited resonances in electron collisions with diazines. *The Journal of Chemical Physics*, 137(20):204312, 2012.
- [21] T. C. Freitas; M. T. do N. Varella; R. F. da Costa; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega. Low-energy electron collisions with acetic acid. *Phys. Rev. A*, 79:022706, 2009.
- [22] T. C. Freitas; S. d'A. Sanchez; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. *Physical Review A*, 84(6):062714, 2011.
- [23] T. C. Freitas; M. A. P. Lima; S. Canuto; M. H. F. Bettega. Electron collisions with the CH₂O-H₂O complex. *Physical Review A*, 80(6):062710, 2009.
- [24] E. M. Oliveira; T. C. Freitas; K. Coutinho; M. T. do N. Varella; S. Canuto; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega. Transient anions states of phenol...(H₂O)_n (n=1, 2) complexes: search for microsolvation signatures. *J. Chem. Phys.*, page 051105, 2014.

- [25] F. B. Nunes; M. T. do N. Varella; D. F. Pastega; T. C. de Freitas; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez. Transient negative ion spectrum of the cytosine-guanine pair. *Eur. J. Phys. D*, page 92, 2017.
- [26] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45:423, 1973.
- [27] M. T. do N. Varella. O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais. *Physicae*, 1:1741, 2000.
- [28] H. Hotop. Dynamics of low energy electron collisions with molecules and clusters. In L. G. Christophorou; J. K. Olthoff, editor, *Gaseous Dielectrics IX*, pages 3–14. Springer US, 2001.
- [29] P. A. M. Dirac. On theory annihilation electrons and protons. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, page 361, 1930.
- [30] C. D. Anderson. The positive electron. *Phys. Rev.*, page 491, 1933.
- [31] C. Hugenschmidt; U. Holzwarth; M. Jansen; S. Kohn; K. Maier. Crystallization of silica studied by positron annihilation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217:72, 1997.
- [32] S. Tanigawa. Defects in semiconductors observed by positron annihilation. *Hyperfine Interactions*, 79:575, 1993.
- [33] H. Häkkinen; A. M. e M. Manninen. Positron states in dislocations: Shallow and deep traps. *Europhysics Letters*, 9:809, 1989.
- [34] N. Guessoum; R. Ramaty; R. Lingenfelter. Positron annihilation in the interstellar medium. *Astrophys. J*, page 180, 1991.
- [35] R. L. Wahl. *Principles and Practice of Positron Emission Tomography*. Lippincott Williams & Wilkins, 2002.

- [36] P. Arce; A. Muñoz; M. Moraleda; J. M. G. Ros; F. Blanco; J. M. Perez; G. García. Integration of the low-energy particle track simulation code in geant4. *The European Physical Journal D*, 69:188, 2015.
- [37] Current prospects on low energy particle track simulation for biomedical applications. *Applied Radiation and Isotopes*, 83:159 – 164, 2014.
- [38] G. F. Gribakin; J. A. Young; C. M. Surko. Positron-molecule interactions: resonant attachment, annihilation and bound states. *Rev. Mod. Phys.*, pages 2557–2607, 2010.
- [39] K. Takatsuka; V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24:2473, 1981.
- [40] K. Takatsuka; V. McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30:1734–1740, 1984.
- [41] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Transferability of local density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47:1111, 1993.
- [42] G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26:4199, 1982.
- [43] J. S. E. Germano; M. A. P. Lima. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. *Physical Review A*, 47:3976–3982, 1993.
- [44] F. Motte-Toilet; M.-J. Hubin-Franskin; J. E. Collin. Vibrational excitation of methylamine by electron impact in the 4.5-30 eV energy range. *J. Chem. Phys.*, page 7314, 1992.
- [45] Z. Oparakubinska; Z. Lorkiewicz; W. Szybalski. Genetic Transformation Studies

- .2. Radiation Sensitivity of Halogen Labeled DNA. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 4(4):288, 1961.
- [46] M. M. Poggi; C. N. Coleman; J. B. Mitchell. Sensitizers and protectors of radiation and chemotherapy. *Current Problem in Cancer*, 25(6):334–411, 2001.
- [47] M. H. F. Bettega. Low-energy electron collisions with formic acid. *Phys. Rev. A*, page 054701, 2006.
- [48] C. Makochekanwa; H. Kawate; O. Sueoka; M. Kimura; M. Kitajima; M. Hoshino; M. Tanaka. Total and elastic cross-sections of electron and positron scattering from C_3H_4 molecules (allene and propyne). *Chemical Physics Letter*, 368:82, 2003.
- [49] A. Jain; F. A. Gianturco. Low-energy positron collisions with CH_4 and SiH_4 molecules by using new positron polarization potentials. *J. Phys. B*, pages 2387–2398, 1991.
- [50] O. Sueoka; S. Mori; A. Hamada. Total cross section measurements for positrons and electrons colliding with molecules. I. SiH_4 and CF_4 . *Phys. B*, pages 1453–1465, 1994.
- [51] L. Chiari; E. Anderson; W. Tattersall; J. R. Machacek; P. Palihawadana; C. Makochekanwa; J. P. Sullivan; G. García; F. Blanco; R. P. McEachran; M. J. Brunger; S. J. Buckman. Total, elastic, and inelastic cross sections for positron and electron collisions with tetrahydrofuran. *J. Chem. Phys*, page 074301, 2013.
- [52] A. S. Barbosa; D. F. Pastega; M. H. F. Bettega. Shape resonances in the elastic scattering of slow electrons by pyridine. *Phys. Rev. A*, 88:022705, 2013.
- [53] M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima E. M. Oliveira; M. T. do N. Varella. Elastic

- scattering of slow electrons by n-pentanol alcohol. *The European Physical Journal D*, 68:65, 2014.
- [54] M. H. F. Bettega, R. F. da Costa, and M. A. P. Lima. Polarization effects on low-energy electron collisions with propane. *Phys. Rev. A*, 77:052706, 2008.
- [55] M. A. P. Lima e L. G. Ferreira M. H. F. Bettega. Scattering of low-energy electrons by isomers of C_4H_{10} . *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40:3015, 2007.
- [56] M. A. Khakoo; J. Muse; H. Silva; M. C. A. Lopes; C. Winstead; V. McKoy; E. M. de Oliveira; R. F. da Costa; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima. Elastic scattering of slow electrons by n-propanol and n-butanol. *Physical Review A*, 78:062714, 2008.
- [57] C. Winstead e V. McKoy M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering from C_4H_9OH isomers. *Physical Review A*, 82:062709, 2010.
- [58] V. McKoy A. Jo A. Gauf J. Tanner L. R. Hargreaves M. A. Khakoo M. H. F. Bettega, C. Winstead. Collisions of low-energy electrons with isopropanol. *Physical Review A*, 84:042702, 2011.
- [59] K. Fedus; C. Navarro; L. R. Hargreaves; M. A. Khakoo; F. M. Silva; M. H. F. Bettega; C. Winstead; V. McKoy. Low-energy elastic scattering from isobutanol and related alkyl amines. *Phys. Rev. A*, page 032708, 2014.
- [60] C. J. Joachain. *Quantum collision theory*. North-Holland, 1975.
- [61] J. J. Sakurai; J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics, 2nd. ed.* Pearson, 1975.
- [62] J. Schwinger. *Physical Review*, 72:742, 1947.
- [63] N. F. Lane. The theory of electron-molecule collisions. *Reviews of Modern Physics*, 52:29–119, 1980.

- [64] S. Geltman. *Topics in Atomic Collision Theory*. New York: Academic Press, 1969.
- [65] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60(4):821–824, 1996.
- [66] W. J. Hunt; W. A. Goddard III. Excited states of H₂O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, 3(6):414–418, 1969.
- [67] C. W. Bauschlicher. The construction of modified virtual orbitals (mvo's) which are suited for configuration interaction calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 72(2):880–885, 1980.
- [68] R. Eisberg; R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1994.
- [69] M. A. P. Lima; T. L. Gibson; K. Takatsuka; V. McKoy. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3\Sigma_u^+$ state in H₂. *Physical Review A*, 30:1741, 1984.
- [70] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms. *Reviews of Modern Physics*, 45:378, 1973.
- [71] J. N. Bardsley; F. Mandl. Resonant scattering of electrons by molecules. *Reports on Progress in Physics*, 31:471, 1968.
- [72] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer, 1994.
- [73] C. Makochekanwa; O. Sueoka; M. Kimura. A comparative study of electron and positron scattering from chlorobenzene (C₆H₅Cl) and chloropentafluorobenzene (C₆F₅Cl) molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 119:12257, 2003.

- [74] S. L. Lunt, D. Field, S. V. Hoffmann, R. J. Gulley, and J-P Ziesel. Very low energy electron scattering in C_6H_5F , C_6H_5Cl , C_6H_5Br and C_6H_5I . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(11):2707, 1999.
- [75] J. K. Olthoff; J. A. Tossell; J. H. Moore. Electron attachment by haloalkenes and halobenzenes. *The Journal of Chemical Physics*, 83(11):5627–5634, 1985.
- [76] P. D. Burrow; A. Modelli; K. D. Jordan. Temporary anion states of the chlorobenzenes. *Chemical Physics Letter*, 132:441, 1986.
- [77] J. Milhaud. Dissociative electron attachment to monohalogenated benzenes. *Chemical Physics Letter*, 118:167, 1985.
- [78] T. Skalicky, C. Chollet, N. Pasquier, and M. Allan. Properties of the π^* and σ^* states of the chlorobenzene anion determined by electron impact spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:3583–3590, 2002.
- [79] F. Motte-Tollet; J. Heinesch; J. M. Gingell; N. J. Mason. Vibrational excitation of methane by 15 and 30 ev intermediate-energy electron impact. *J. Chem. Phys.*, page 5990, 1997.
- [80] A.R. Milosavljevic; A. Giuliani; D. Sevic; M.-J. Hubin-Franskin; B.P. Marinkovic. Elastic scattering of electrons from tetrahydrofuran molecule. *Eur. Phys. J. D*, page 411–416, 2005.
- [81] D. F. Pastega; E. Lange; J. Ameixa; A. S. Barbosa; F. Blanco; G. García; M. H. F. Bettega; P. Lim ao-Vieira; F. Ferreira da Silva. Combined experimental and theoretical study on the differential elastic scattering cross sections for acetone by electron impact energy of 7.0–50 ev. *Phys. Rev. A*, 93:032708, 2016.
- [82] S. Trajmar; D.F. Register; A. Chutjian. Electron scattering by molecules ii. experimental methods and data. *Phys. Rep.*, page 219—356, 1983.

- [83] F. Kossoski; M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering from the aza-derivatives of pyrrole, furan, and thiophene. *The Journal of Chemical Physics*, 138(23):234311, 2013.
- [84] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Number v. 85 in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed. Taylor & Francis, 2004.
- [85] E. M. de Oliveira; R. F. da Costa; S. d'A. Sanchez; A. P. P. Natalense; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; M. T. do N. Varella. Low-energy electron scattering by cellulose and hemicellulose components. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:1682–1689, 2013.
- [86] Alessandra Souza Barbosa, Márcio T. do N. Varella, Sergio d'A. Sanchez, João Ameixa, Francisco Blanco, Gustavo García, Paulo Limão-Vieira, Filipe Ferreira da Silva, and Márcio H. F. Bettega. Theoretical and experimental study on electron interactions with chlorobenzene: Shape resonances and differential cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 145(8):084311, 2016.
- [87] F. Blanco and G. García. Calculated cross sections for electron elastic and inelastic scattering from {DNA} and {RNA} bases. *Physics Letters A*, 360(6):707 – 712, 2007.
- [88] F. Blanco, J. Rosado, A. Illana, and G. García. Comparison of two screening corrections to the additivity rule for the calculation of electron scattering from polyatomic molecules. *Physics Letters A*, 374(43):4420 – 4424, 2010.
- [89] I. Nenner; G. J. Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine. *Journal of Chemical Physics*, 62:1747–1758, 1975.
- [90] R. F. da Costa; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; M. C. A. Lopes; L. R. Hargreaves;

- G. Serna; M. A. Khakoo. Electronic excitation of gas-phase furan molecules by electron impact. *Physical Review A*, 85:062706, 2012.
- [91] M. H. F. Bettega; C. Winstead; V. McKoy. Elastic scattering of low-energy electrons by benzene. *Journal of Chemical Physics*, 112(20), 2000.
- [92] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 108, 1998.
- [93] H. Cho; R. J. Gulley; K. Sunohara; M. Kitajima; L. J. Uhlmann; H. Tanaka; S. J. Buckman. Elastic electron scattering from C_6H_6 and C_6F_6 . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34(6):1019, 2001.
- [94] P. Moiejko; G. Kasperski; C. Szmytkowski; G. P. Karwasz; R. S. Brusa; A. Zecca. Absolute total cross section measurements for electron scattering on benzene molecules. *Chemical Physics Letters*, 257(3–4):309 – 313, 1996.
- [95] O. Sueoka. Total cross section measurements for positron and electron scattering on benzene molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(20):L631, 1988.
- [96] R. J. Gulley; S. L. Lunt; J-P Ziesel; D. Field. Very low energy electron scattering from benzene and deuterated benzenes. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31(12):2735, 1998.
- [97] C. Makochekanwa; O. Sueoka; M. Kimura. Comparative study of electron and positron scattering from benzene (c_6h_6) and hexafluorobenzene (c_6f_6) molecules. *Phys. Rev. A*, 68:032707, 2003.
- [98] M. W. Schmidt; K. K. Baldridge; J. A. Boatz; S. T. Elbert; M. S. Gordon; J. H. Jensen; S. Koseski; N. Matsunaga; K. A. Nguyen; S. J. Su; T. L. Windus; M.

- Dupuis; J. A. Montgomery. GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems. *Journal of Computational Chemistry*, 14:1347, 1993.
- [99] B. M. Bode; M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 16:133, 1998.
- [100] C. Winstead; V. McKoy. Electron collisions with nitrous oxide. *Physical Review A*, 57(5):3589, 1998.
- [101] M. A. Morrison. Interpretation of the near-threshold behavior of cross sections for e-CO₂ scattering. *Phys. Rev. A*, 25:1445, 1982.
- [102] P. Palihawadana; J. P. Sullivan; S. J. Buckman; Z. Mašín; J. D. Gorfinkiel; F. Blanco; G. García; M. J. Brunger. A joint theoretical and experimental study for elastic electron scattering from 1,4-dioxane. *The Journal of Chemical Physics*, 138:014308, 2013.
- [103] P. Palihawadana; J. P. Sullivan; S. J. Buckman; M. J. Brunger. Electron scattering from pyrazine: Elastic differential and integral cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 137(20):204307, 2012.
- [104] O. Sueoka; C. Makochekeanwa; H. Tanino; M. Kimura. Total cross-section measurements for positrons and electrons colliding with alkane molecules: Normal hexane and cyclohexane. *Physical Review A*, 72:042705, 2005.
- [105] M. Allan e L. Andric. σ^* resonances in electron impact-induced vibrational excitation of n-propane, cyclopropane, ethylene oxide, cyclopentane and cyclohexane. *J. Chem. Phys*, 105:3559, 1996.
- [106] A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega. Elastic scattering of low-energy electrons by 1,4-dioxane. *The Journal of Chemical Physics*, 140:184303, 2014.

- [107] C. Szmytkowski; E. Ptasinska-Denga. Total electron-scattering cross section measurements for tetrahydropyran, $(\text{CH}_2)_5\text{O}$, molecules. *J. Phys. B*, page 015203, 2011.
- [108] K. Aflatooni; B. Hitt; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Temporary anion states of selected amino acids. *J. Chem. Phys.*, 115:6489, 2001.
- [109] H. Abdoul-Carime; E. Illenberger. Fragmentation of proline induced by slow electrons. *Chem. Phys. Lett.*, 397:309–313, 2004.
- [110] A. M. Scheer; P. Mozejko; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids. *J. Chem. Phys.*, 126:174301, 2007.
- [111] P. Sulzer; E. Alizadeh; A. Mauracher; T. D. Märk; P. Scheier. Detailed dissociative electron attachment studies on the amino acid proline. *Int. J. of Mass Spec.*, 277:274–278, 2008.
- [112] P. Palihawadana; R. Boadle; L. Chiari; E. K. Anderson; J. R. Machacek; M. J. Brunger; S. J. Buckman; J. P. Sullivan. Positron scattering from pyrimidine. *Phys. Rev. A*, page 012717, 2013.
- [113] J. Franz; F. A. Gianturco. Low-energy positron scattering from gas-phase pyrimidine: A quantum treatment of the dynamics and a comparison with experiments. *Phys. Rev. A*, page 042711, 2013.
- [114] A. G. Sanz; M. C. Fuss; F. Blanco; Z. Masin; J. D. Gorfinkiel; R. P. McEachran; M. J. Brunger; G. García. Cross-section calculations for positron scattering from pyrimidine over an energy range from 0.1 to 10000 eV. *Phys. Rev. A*, page 062704, 2013.

- [115] A. Zecca; N. Moser; C. Perazzolli; A. Salemi; M. J. Brunger. Total cross sections for positron scattering from benzene, cyclohexane, and aniline. *Phys. Rev. A*, page 022708, 2007.
- [116] O. Sueoka. Total cross section measurements for positron and electron scattering on benzene molecules. *J. Phys. B*, page L631, 1988.
- [117] G. P. Karwasz; D. Pliszka; A. Zecca; R. S. Brusa. Total cross sections for positron scattering on benzene and nitrogen. *J. Phys. B*, page 1–13, 2005.
- [118] A. Occhigrossi; F. A. Gianturco. Low-energy positron dynamics in small hydrocarbon gases. *J. Phys. B*, page 1383–1395, 2003.
- [119] M. J. Brunger; S. J. Buckman; K. Ratnavelu. Positron scattering from molecules: An experimental cross section compilation for positron transport studies and benchmarking theory. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, page 023102, 2017.
- [120] <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [121] C. Makochekeanwa; A. Bankovic; W. Tattersall; A. Jones; P. Caradonna; D. S. Slaughter; K. Nixon; M. J. Brunger; Z. Petrovic; J. P. Sullivan; S. J. Buckman. Total and positronium formation cross sections for positron scattering from h₂o and hcooh. *New J. Phys.*, page 103036, 2009.
- [122] S. d’A. Sanchez; F. Arretche; M. A. P. Lima . Low-energy positron scattering by CO₂. *Physical Review A*, 77(5):054703, 2008.
- [123] J. A. Young; C. M. Surko. Feshbach-resonance-mediated annihilation in positron interactions with large molecules. *Phys. Rev. A*, page 052704, 2008.
- [124] C. Perazzolli; M. J. Brunger A. Zecca. Positron and electron scattering from tetrahydrofuran. *J. Phys. B*, page 2079, 2005.

- [125] G. Herzberg. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Van Nostrand, 1966.
- [126] W. E. Kauppila, E. G. Miller, H. F. M. Mohamed, K. Pipinos, T. S. Stein, and E. Surdutovich. Investigations of positronium formation and destruction using $3\gamma/2\gamma$ annihilation-ratio measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 93:113401, 2004.
- [127] M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez; M. T. do N Varella; M. A. P. Lima; A. Zecca; L. Chiari; E. Trainotti; M. J. Brunger. Positron collisions with ethene. *Physical Review A*, 86:022709, 2012.
- [128] L. Chiari; A. Zecca; E. Trainotti; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez; M. T. do N Varella; M. A. P. Lima; M. J. Brunger. Cross sections for positron scattering from ethane. *Physical Review A*, 87:032707, 2013.
- [129] S. d'A. Sanchez; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; L. Chiari; A. Zecca; E. Trainotti; M. J. Brunger M. T. do N Varella;. Low-energy positron scattering from iodomethane. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45:175202, 2013.
- [130] G. P. Karwasz; A. Karbowski; Z. Idziaszek; R. S. Brusa. Total cross sections for positron scattering on benzene – angular resolution corrections. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 266:471–477, 2008.
- [131] A Zecca, E Trainotti, L Chiari, G García, F Blanco, M H F Bettega, M T do N Varella, M A P Lima, and M J Brunger. An experimental and theoretical investigation into positron and electron scattering from formaldehyde. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(19):195202, 2011.
- [132] S. Mori; Y. Katayama; O. Sueoka. *Atom. Coll. Res. Japan*, page 19, 1985.

- [133] Spherical-complex-optical-potential (SCOP) model for electron–monosilane (SiH_4) collisions at 30–400 eV: Total (elastic+absorption), momentum transfer, and differential cross sections, author=A. Jain, journal=J. Chem. Phys., vol=86, pages=1289, year=1987.
- [134] D. R. J. Boyd. Infrared spectrum of trideuterosilane and the structure of the silane molecule. *J. Chem. Phys.*, 23:922, 1955.
- [135] S. K. Shin; R. R. Corderman; J. L. Beauchamp. Photoionization mass spectrometric studies of the methylsilanes $\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}$ ($n = 0-3$). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 101:257, 1990.
- [136] T. N. Olney; N. M. Cann; G. Cooper; C. E. Brion. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chem. Phys.*, pages 59–98, 1997.
- [137] A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [138] N. H. Morgon; K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [139] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [140] M. Kimura; O. Sueoka; A. Hamada; Y. Itikawa. A comparative study of electron- and positron-polyatomic molecule scattering. *Avances in Chemical Physics*, 111:537, 2000.

Apêndice A

Complementação ao capítulo de teoria

A.1 Descrição do alvo - O Método Hatree-Fock

Neste apêndice, serão apresentados alguns aspectos do método de Hartree-Fock, utilizado na descrição eletrônica da molécula. Trata-se de um método variacional para a obtenção da energia do estado fundamental (e da função de onda) de um sistema multieletrônico. A essência desta aproximação é substituir o problema de muitos elétrons por um problema de um elétron no qual a repulsão elétron-elétron é tratada como uma média. Assim, em um problema de N elétrons, é imaginado que o i -ésimo elétron se desloca num campo médio dos outros $(N - 1)$ elétrons. Ao se tratar a interação eletrônica através de um campo médio é perdida a correlação entre os elétrons. Assim, a energia obtida com o método Hartree-Fock para o estado fundamental de uma molécula será sempre maior que a energia exata para este mesmo estado.

O Hamiltoniano eletrônico para uma molécula com M núcleos e N elétrons, dentro da aproximação de Born-Oppennheimer [137, 138], em unidades atômicas¹, é dado pela

¹Ao passar uma equação para o sistema de unidades atômicas, deve-se fazer $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

equação (A.1),

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{A.1})$$

em que o primeiro termo é referente a energia cinética dos elétrons da molécula, o segundo termo é a interação elétron-núcleo e o terceiro termo é a interação elétron-elétron; r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , M_A é a massa do núcleo A dada em termos da massa do elétron e Z_A é a carga do núcleo A dada em termos da carga do elétron.

A solução para o estado fundamental eletrônico na aproximação de Hartree-Fock é dada pela equação (A.2), em que $\{\chi_a\}$ é um conjunto de N spin-orbitais² e $|\Phi_0\rangle$ é um determinante de Slater³ formado a partir do conjunto de spin-orbitais.

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Assim, o valor médio de H_{el} no estado $|\Phi_0\rangle$ é dado por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{A.3})$$

e o melhor conjunto de spin-orbitais é aquele que minimiza E_0 , sujeitos ao vínculo de que os spin-orbitais permaneçam ortonormais durante a minimização. A energia média

Neste sistema de unidades a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 = 0,52918 \times 10^{-10}$ m; a unidade de energia é o hartree, tal que 1hartree=27,211 eV. - Veja em [137] ou [139], como que as unidades atômicas surgem naturalmente a partir da equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio.

²**Spin-orbital:** função de um elétron que fornece as componentes espacial e de spin desse elétron. Para um dado orbital espacial $\psi_a(\vec{r})$ podemos ter dois spin-orbitais $\chi_a = \psi_a(\vec{r})\alpha$ e $\chi_{a'} = \psi_a(\vec{r})\beta$; em que α e β representam as componentes de spin 1/2 e -1/2, respectivamente.

³**Determinante de Slater:** fornece uma combinação antissimétrica para o conjunto de N spin-orbitais. Na base de coordenadas, tem a seguinte forma:

$$\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

em que \vec{x}_i fornece as coordenadas espacial e de spin do i -ésimo elétron.

do estado ótimo é a aproximação de Hartree-Fock para a energia do estado fundamental. Uma vez encontrado o melhor conjunto de spin-orbitais, obtém-se a equação (A.4), que é a equação de Hartree-Fock para um elétron ocupando o spin-orbital j ,

$$f(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i), \quad (\text{A.4})$$

em que $f(i)$, dado pela equação

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i), \quad (\text{A.5})$$

é o operador de Fock, e v^{HF} é chamado potencial de Hartree-Fock e fornece a interação média do i -ésimo elétron com os outros $(N-1)$ elétrons da molécula. Na equação (A.4), j varia de 1 a N , sendo assim, um conjunto de N equações. Para um sistema de camada fechada (em que cada orbital ocupado possui dois elétrons de spins opostos, tal que o spin total é nulo), como os sistemas estudados nesta monografia, pode-se somar sobre os spins. Assim, o conjunto de equações dado por (A.4) para os spin-orbitais é equivalente ao conjunto de $N/2$ equações íntegro-diferenciais acopladas:

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_i), \quad (\text{A.6})$$

para os orbitais espaciais, em que j varia de 1 a $N/2$. O operador $f(\vec{r}_i)$ é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)], \quad (\text{A.7})$$

em que J_a e K_a são os operadores de Coulomb e de troca e são definidos pelas equações (A.8) e (A.9).

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{A.8})$$

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i). \quad (\text{A.9})$$

Das equações (A.7), (A.8) e (A.9) fica explícita a dependência do operador de Fock $f(\vec{r}_i)$ com as suas autofunções $\psi_j(\vec{r}_i)$.

Para resolver a equação (A.6), expande-se o orbital espacial $\psi_i(\vec{r})$ em termos de um conjunto de funções de base conhecido $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu, \quad (\text{A.10})$$

e da equação (A.10) na equação (A.6), para $\vec{r}_i = \vec{r}_1$, tem-se:

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (\text{A.11})$$

projetando a equação (A.11) em ϕ_μ , obtemos:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (\text{A.12})$$

em que $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ são, respectivamente, as matrizes de Fock e Sobreposição, cujos elementos são dados pelas equações (A.13) e (A.14).

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (\text{A.13})$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (\text{A.14})$$

Podemos reescrever a equação (A.12) como:

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, k, \quad (\text{A.15})$$

que formam um conjunto de k equações nos k coeficientes $C_{\nu i}$ que descrevem o orbital

espacial ψ_i dado pela equação (A.10). Para uma solução não trivial da equação (A.15) deve-se ter:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (\text{A.16})$$

A equação acima fornece as energias orbitais ε_i . As equações dadas por (A.15), também chamadas de equações de Hartree-Fock-Roothaan, devem ser resolvidas iterativamente, pois $F_{\mu\nu}$ depende dos coeficientes $C_{\nu i}$.

A matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ pode ser separada em dois termos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.17})$$

em que

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (\text{A.18})$$

envolve apenas termos de 1 elétron, e $G_{\mu\nu}$ envolve termos de dois elétrons

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)] \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (\text{A.19})$$

Usando as equações (A.8), (A.9) e (A.10), o operador $G_{\mu\nu}$ pode ser reescrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (\text{A.20})$$

em que $P_{\lambda\sigma}$ é a matriz densidade:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*, \quad (\text{A.21})$$

e $(\mu\lambda|\sigma\nu)$ é dado por:

$$(\mu\lambda|\sigma\nu) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \phi_\nu(\vec{r}_2), \quad (\text{A.22})$$

Para resolver o conjunto de equações de Hartree-Fock-Roothaan é preciso primeiro especificar o alvo, ou seja, fornecer número de elétrons, posição e número atômico dos núcleos. Então, é fornecido um conjunto de funções de base, os ϕ_μ da equação (A.10), que em geral são usadas funções do tipo gaussianas cartesianas, dadas pela equação (A.23), em que α é o expoente da função gaussiana e a soma $l + m + n$ vai determinar o tipo da função, como mostrado na Tabela A.1. Note que a função do tipo gaussiana cartesiana dada pela equação (A.23) está centrada em $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$, em que \vec{R}_A é a coordenada do átomo A .

$$\phi_\mu \rightarrow \lambda_{lmn}^\alpha = N_{lmn} (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2}. \quad (\text{A.23})$$

Tabela A.1: Tabela com o tipo da função gaussiana cartesiana.

$l + m + n$	Tipo de função
0	<i>s</i>
1	<i>p</i>
2	<i>d</i>
3	<i>f</i>

A partir de uma escolha inicial para os coeficientes $C_{\mu i}$, é calculada a matriz de Fock $F_{\mu\nu}$, obtém-se os autovalores ε_i e um novo conjunto de coeficientes $C_{\mu i}$; então com este novo conjunto de coeficientes é recalculada a matriz de Fock, os autovalores ε_i e um novo conjunto de coeficientes $C_{\mu i}$. Repete-se o processo até que a energia eletrônica do estado fundamental da molécula convirja.

Uma vez que o processo tenha convergido, são calculadas algumas propriedades de interesse como, por exemplo, a energia do estado fundamental. Esta será dada pela soma da energia eletrônica e do termo de repulsão nuclear (que é constante, uma vez que os

núcleos são considerados fixos),

$$E_{TOT} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (\text{A.24})$$

e a energia eletrônica E_0 na equação (A.24) é dada pela equação (A.25)

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}). \quad (\text{A.25})$$

A.2 O operador $A^{(+)}$ no método multicanal de Schwinger

A generalização das amplitudes de espalhamento (2.13) e (2.14) para o espalhamento de partículas por moléculas é dada por [27]

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (\text{A.26})$$

e

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{A.27})$$

Substituindo $|S_{\vec{k}_i}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle^4$ na equação (A.27) é possível obter uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{A.28})$$

Assim, a forma bilinear do principio variacional de Schwinger para o espalhamento de partículas por moléculas é dado por

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle] \quad (\text{A.29})$$

⁴veja a eq.(2.30)

A amplitude de espalhamento dada pela equação (A.29) está correta. Entretanto, como já comentado no capítulo 2, é preciso incluir na função de Green os auto-estados do contínuo do alvo para que a função de onda de espalhamento seja antissimétrica. Isso se torna o maior problema na implementação do princípio variacional de Schwinger para o espalhamento de elétrons por moléculas. O método multicanal de Schwinger consiste numa extensão multicanal do princípio variacional de Schwinger que contorna a dificuldade da implementação da função de Green.

No que segue, será feita a descrição do método multicanal de Schwinger. A fim de contornar a dificuldade advinda da função de Green, é introduzido um operador de projeção P , dado pela equação:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|, \quad (\text{A.30})$$

que é definido pelos estados do alvo que estão abertos durante a colisão⁵. Note que por estados abertos do alvo, entende-se os estados finais possíveis para o alvo, respeitando a conservação da energia. Ainda, note que os estados Φ_l da equação (A.30) são auto-estados do Hamiltoniano eletrônico do alvo H_N .

Para retirar as contribuições dos auto-estados do contínuo do alvo da equação de Lippman-Schwinger, projeta-se a equação (2.30) no espaço definido por P . Assim:

$$P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (\text{A.31})$$

em que a função de Green projetada G_P é dada por:

$$G_P^{(\pm)} = P G_0^{(\pm)} = \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (\text{A.32})$$

Multiplicando a equação (A.31) por V e rearranjando os termos, temos:

⁵Para o espalhamento elástico, o único estado final possível para o alvo é o estado fundamental. Assim, o operador P para o espalhamento elástico é dado por: $P = |\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|$.

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (\text{A.33})$$

em que, agora, o operador $A^{(+)}$ é dado por: $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$. Note que não há mais garantia da estabilidade variacional, pois $[A^{(+)}]^\dagger \neq A^{(-)}$ tendo em vista que o operador VP não é hermitiano. A fim de contornar esse problema e também de recuperar a informação perdida com a projeção da equação de Lipman-Schwinger no espaço P , é definido um espaço complementar a P , dado pelo projetor $(1 - aP)$, em que a é um parâmetro arbitrário. Assim, é possível escrever a função de onda como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (\text{A.34})$$

Note que na equação (A.34) a função de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ foi separada em duas partes, uma projetada nos canais abertos e outra em que foram recuperados os canais fechados. Ainda, ela deve continuar satisfazendo a equação de Schrödinger $(E - H) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = 0$. Substituindo a equação (A.31) na equação (A.34) e então na equação de Schrödinger, tem-se:

$$\left\{ \hat{H}_0 G_P^{(+)} V - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0)] + VP \right\} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (\text{A.35})$$

em que foram usadas as equações (A.36) e (A.37)⁶.

$$\hat{H} = (E - H) = (E - H_0 - V) = (\hat{H}_0 - V) \quad (\text{A.36})$$

$$[\hat{H}_0, P] = 0 \quad (\text{A.37})$$

⁶Note que $\hat{H}_0 = E - H_N - T_{N+1}$ e o operador P é definido nos auto-estados de H_N . Com essas informações, a derivação da equação (A.37) é imediata.

O primeiro termo da equação (A.35) pode ser reescrito, usando $\hat{H}_0 G_0 = 1$ como:

$$\hat{H}_0 G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H}_0 P G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P \hat{H}_0 G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (\text{A.38})$$

substituindo a equação (A.38) e $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$ na equação (A.35) é possível obter:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (\text{A.39})$$

em que o operador $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (\text{A.40})$$

Procedendo de maneira análoga para $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle$ é possível obter:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - V G_P^{(-)} V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (\text{A.41})$$

Das equações (A.40) e (A.41) é verificada a condição de estabilidade variacional, pois $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$. Porém, é importante notar que esta condição só é verificada para qualquer valor de a quando os elementos de matriz envolvem apenas funções de quadrado integrável. No entanto, para elementos de matriz que envolvam funções que não sejam de quadrado integrável essa condição não é satisfeita para qualquer a . Nesse caso, é preciso impor que os elementos de matriz que envolvam funções do contínuo e o operador $\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]$ se anulem. Já foi mostrado [27, 39] que isso acontecerá quando $a = N + 1$, para o espalhamento de elétrons e $a = 1$, para o espalhamento de pósitrons. Assim, com essas escolhas para a , é garantida a estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento.

Expandindo as funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ em uma base conhecida $\{|\chi_m\rangle\}$ obtém-

se a amplitude de espalhamento usada no método multicanal de Schwinger:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{kf} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{ki} \rangle, \quad (\text{A.42})$$

em que os elementos de matriz d_{mn} são dados pela equação (2.24), mas agora o operador $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})], \quad (\text{A.43})$$

para o espalhamento de elétrons, e por

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + [\hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})], \quad (\text{A.44})$$

para o espalhamento de pósitrons.

Ainda é preciso demonstrar que as equações (A.44) e (2.50) são equivalentes. Utilizando a definição para o operador Q , $Q = 1 - P$, e as identidades $P^2 = P$ e $[\hat{H}_0, P] = 0$, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) &= (P+Q)\hat{H}(P+Q) - \frac{1}{2}[(P+Q)\hat{H}P + P\hat{H}(P+Q)] \\ &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2}(P\hat{H}Q + Q\hat{H}P) \\ &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2}(P(\hat{H}_0 - V)Q + Q(\hat{H}_0 - V)P) \\ &= Q\hat{H}Q - \frac{1}{2}(PVQ + QVP). \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Além disso, também pode ser escrito:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(PV + VP) &= \frac{1}{2}[PV(P+Q) + (P+Q)VP] \\ &= PVP + \frac{1}{2}(PVQ + QVP). \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Assim, juntando as equações (A.45) e (A.46) na equação (A.44), obtém-se

$$A^{(+)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(+)}V. \quad (\text{A.47})$$

A.3 Método das Ondas Parciais

Embora o método SMC seja baseado na formulação integral do espalhamento, é interessante recorrer à formulação diferencial, para melhor compreender alguns fenômenos. Para isso, é usado o método das ondas parciais, cujo objetivo é converter a equação de Schrödinger independente do tempo, que é uma equação diferencial parcial, em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, para as quais as técnicas de solução são melhores conhecidas. Aqui neste apêndice serão comentados alguns pontos sobre este método e, para maiores detalhes o leitor é convidado a consultar a referência [60].

Usando a expressão em coordenadas esféricas para o Laplaciano,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (\text{A.48})$$

e para o operador de momento angular ao quadrado (L^2),

$$L^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (\text{A.49})$$

a equação de Schrödinger, dada pela equação (2.2), para um potencial esfericamente simétrico, $V(r)$, pode ser escrita como:

$$\left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right] - V(r) + \frac{k^2}{2} \right\} \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (\text{A.50})$$

Escrevendo a função de onda do espalhamento como,

$$\Psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) R_l(k, r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{A.51})$$

em que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são harmônicos esféricos, e usando

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{A.52})$$

onbtém-se a equação radial

$$\left[\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) + \frac{k^2}{2} \right] R_l(k, r) = 0. \quad (\text{A.53})$$

Note que, na equação (A.53) o potencial efetivo é dado pela soma do potencial de interação $V(r)$ com a barreira de momento angular $\frac{l(l+1)}{2r^2}$. Usando $u_l(k, r) = r R_l(k, r)$ na equação (A.53), chega-se a

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (\text{A.54})$$

com $U(r) = 2V(r)$. A solução da equação acima, para um potencial de curto alcance, é dada em termos de funções de Bessel e Neuman esféricas tal que o comportamento assintótico é dado por [60]:

$$u_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin \left[kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right]. \quad (\text{A.55})$$

Ainda, a solução do problema sem interação ($U(r) = 0$), tem comportamento assintótico [60]:

$$u_l^0 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin \left[kr - \frac{l\pi}{2} \right]. \quad (\text{A.56})$$

Da comparação entre as equações (A.55) e (A.56) nota-se que a influência do potencial

de interação está contida em $\delta_l(k)$, chamado de desvio de fase.

A partir da condição assintótica, dada pela equação (2.3), pode-se obter uma expressão para a amplitude de espalhamento, dada em termos dos desvios de fase $\delta_l(k)$ [60],

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (\text{A.57})$$

em que $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre de ordem l . Assim, a seção de choque integral é dada por:

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (\text{A.58})$$

Note que a seção de choque parcial σ_l tem seu valor máximo quando $\sin \delta_l(k) = 1$ ($\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1)$). Se por outro lado $\sin \delta_l = 0$, tem-se um mínimo de Ramsauer-Townsend, como discutido no capítulo de teoria.

Note que o significado físico do deslocamento de fase está associado ao deslocamento dos nós da solução da equação radial com e sem interação. Sejam r e r_0 os nós de u_l e u_l^0 , a longas distâncias da região de interação:

$$r = \frac{1}{k} \left(n\pi + \frac{l\pi}{2} - \delta_l(k) \right), \quad (\text{A.59})$$

$$r_0 = \frac{1}{k} \left(n\pi + \frac{l\pi}{2} \right). \quad (\text{A.60})$$

Espera-se que potenciais repulsivos afastem os nós para distâncias maiores e que potenciais atrativos tragam os nós para distâncias menores. Assim, pode-se concluir que um potencial atrativo terá associado $\delta_l > 0$, enquanto potencial repulsivo terá associado $\delta_l < 0$.

A.3.1 Os padrões de onda nas seções de choque diferenciais

É interessante recorrer a expressão para a amplitude de espalhamento obtida através do método das ondas parciais, para melhor compreender os padrões de onda presentes nas seções de choque diferenciais. Como a seção de choque diferencial é dada pelo módulo quadrado da amplitude de espalhamento, tem-se que, de acordo com a equação (A.57), o comportamento angular da SCD é dado pelo comportamento angular do quadrado dos polinômios de Legendre. A figura A.1 apresenta o comportamento de $[P_l(\cos\theta)]^2$ para $l = 1, 2, 3$. Assim, quando uma SCD apresenta apenas um mínimo bem definido nas

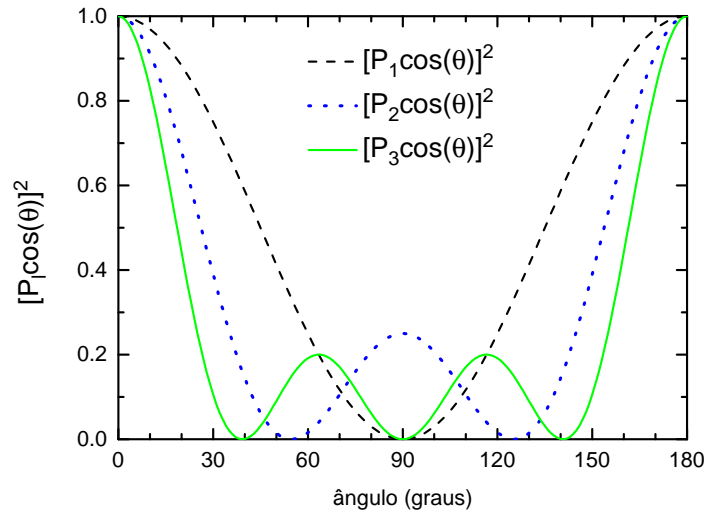


Figura A.1: Dependência angular do quadrado dos polinômios de Legendre.

proximidades de 90 graus, é porque a onda parcial de $l = 1$ domina naquela energia e, portanto, diz-se que a SCD apresenta um padrão de onda-*p*; dois mínimos próximos de 55 e 125 graus, $l = 2$ domina e, portanto, padrão de onda-*d* e, quando apresenta três mínimos bem definidos, próximos de 39, 90 e 141 graus, tem-se o padrão de onda-*f* e $l = 3$.

Apêndice B

Espalhamento de elétrons por pentano

Nesta seção serão apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por pentano. Trata-se de um alcano com cinco átomos de carbono cuja estrutura geométrica é apresentada na figura B.1.

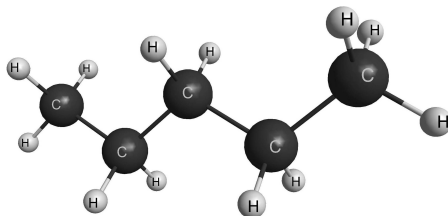


Figura B.1: Estrutura geométrica da molécula pentano. A geometria foi otimizada usando o pacote GAMESS[98] e as figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [99].

O objetivo desses cálculos é obter as seções de choque calculadas e comparar com dados experimentais de seção de choque elástica obtidos pelo grupo experimental do professor Murtadha Khakoo na California State University Fullerton. Além disso, também será comparada a seção de choque integral calculada com dados experimentais de seção de choque total disponíveis na literatura [140] e, tanto a SCI quanto as SCDs se-

rão comparadas com resultados calculados para o n-pentanol ¹ [53]. Trabalhos teóricos e experimentais [53–58] mostraram que alcanos de cadeia aberta e alcoóis também de cadeia aberta apresentam o mesmo padrão de onda nas SCDs nas energias na região da estrutura ressonante. Foi observado que o padrão de onda dominante é o de onda- f , indicando assim, que a contribuição mais importante para a ressonância é devido a onda parcial de $l = 3$.

As seções de choque foram calculadas utilizando método SMCP na geometria otimizada da molécula, dentro do grupo pontual de simetria C_{2v} . Para otimizar a geometria do estado fundamental da molécula foi empregada a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density functional theory*) com o funcional B3LYP e a base DZV++(2d,1p)², utilizando o pacote GAMESS [98]. Com a geometria otimizada é feita a descrição do alvo, dentro da aproximação de Hartree-Fock, utilizando os pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço e funções gaussianas cartesianas para os elétrons de valência. Nos carbonos foram empregadas cinco funções do tipo s , cinco do tipo p e três do tipo d , cujos expoentes são dados na tabela B.1. Nos hidrogênios foram usados os expoentes e coeficientes dados na tabela 3.2.

Na aproximação ETP foram empregados MVOs [67] gerados num campo de carga +6 para representar os orbitais de partícula e espalhamento. Como já comentado nas outras seções, os efeitos de polarização são levados em conta a partir da inclusão de termos que são o produto antissimetrizado de uma excitação virtual simples da molécula alvo por um orbital vazio, representando o elétron do contínuo. Nessas excitações escolhemos todos os orbitais ocupados de valência como orbitais de buraco, os 60 MVOs de menor energia como orbitais de partícula e permitimos excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto. Como orbitais de espalhamento, também foram empregados os 60 primeiros MVOs. No total foram empregadas 57825 CSFs, sendo 14998 CSFs para a simetria A_1 ,

¹o álcool obtido ao substituir um H do carbono 1 do pentano por um grupo OH.

²foi utilizado DFT, com o funcional B3LYP e a base DZV++(2d,1p) para que os dados fossem obtidos da mesma forma que os do n-pentanol [53], pois um dos objetivos deste trabalho é comparar as seções de choque do pentano com as do pentanol.

Tabela B.1: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas no Carbono para o cálculo com o pentano.

Tipo	C
<i>s</i>	12,49628
<i>s</i>	2,470286
<i>s</i>	0,614028
<i>s</i>	0,184028
<i>s</i>	0,039982
<i>p</i>	5,228869
<i>p</i>	1,592058
<i>p</i>	0,568612
<i>p</i>	0,210326
<i>p</i>	0,072250
<i>d</i>	1,794795
<i>d</i>	0,420257
<i>d</i>	0,101114

14923 para a B_2 , 13991 para a simetria B_1 e 13913 CSFs para a simetria A_2 .

Na figura B.2 são apresentadas as SCIs calculadas para o espalhamento de elétrons por pentano para energias até 20 eV. Os dados são apresentados nas aproximações ET e ETP e comparados a SCI calculada para o n-pentanol [53] e dados experimentais de seção de choque total [140] e de SCI elástica, obtidas da integração das seções de choque diferenciais experimentais ³. Nesta figura pode-se notar na SCI obtida na aproximação ET uma estrutura em aproximadamente 12 eV que se move para aproximadamente 8,5 eV na aproximação ETP. A posição desta estrutura está em excelente acordo com os dados experimentais de SCT que apresentam uma estrutura em aproximadamente 8,0 eV. Da comparação entre o pentano e o n-pentanol [53] destaca-se a grande diferença no comportamento da SCI para baixas energias, que apresenta um grande aumento em magnitude para o n-pentanol devido ao momento de dipolo do n-pentanol, calculado em 1,63 D [53], enquanto o do pentano é aproximadamente nulo. Além disso, a estrutura ressonante do pentanol está aproximadamente 1,5 eV acima da do pentano.

³obtidos pelo grupo liderado pelo professor Murtadha Khakoo.

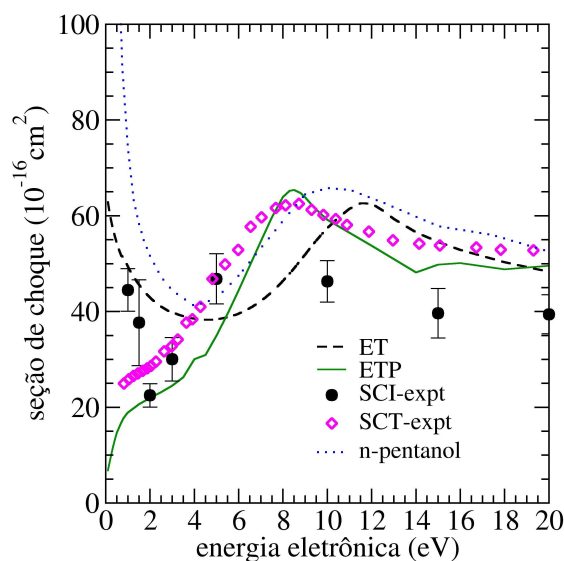


Figura B.2: Seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por pentano. SCI calculadas nas aproximação ET e ETP, e comparadas a dados calculados para o n-pentanol [53], dados experimentais de seção de choque total para o pentano [140] e SCI elástica obtidas experimentalmente pelo grupo do professor Khakoo.

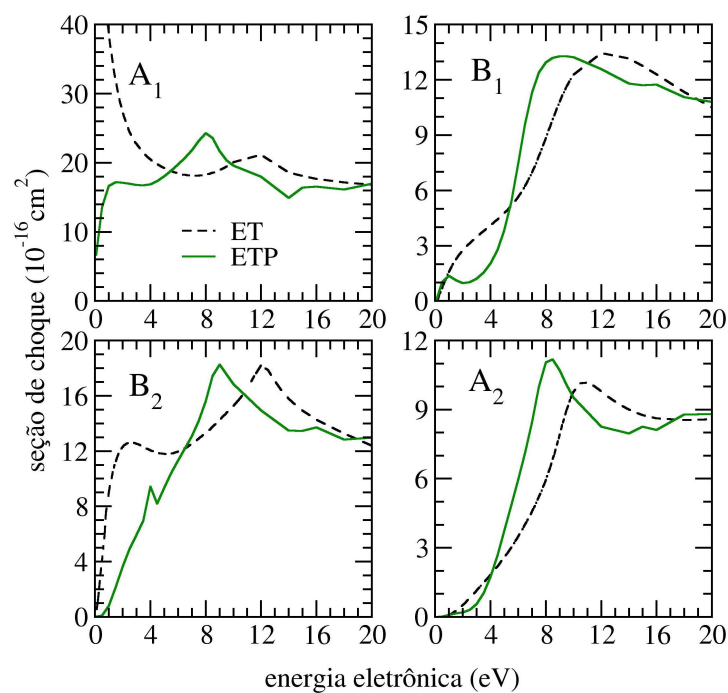


Figura B.3: Decomposição da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons por pentano apresentada nas aproximações ET e ETP. Em todas as simetrias são notadas estruturas nas SCI que se movem para energias menores na aproximação ETP.

A fim de caracterizar a estrutura presente na seção de choque integral é apresentada na figura B.3 uma decomposição da SCI de acordo com o grupo pontual de simetria C_{2v} . Nota-se que a estrutura existente na SCI é devido a sobreposição de estruturas presentes em todas as simetrias do grupo C_{2v} . Nas simetrias A_1 e B_2 a estrutura está localizada em 12 eV na aproximação ET e se move para aproximadamente 8 eV, na A_1 e 9,0 eV na B_2 , com a inclusão dos efeitos de polarização na aproximação ETP. Já na representação irreduzível A_2 a estrutura aparece em 11 eV na aproximação ET e se move para 9 eV na aproximação ETP, enquanto na simetria B_1 a estrutura está localizada em 13 eV na aproximação ET e em aproximadamente 9 eV na ETP. Ainda, nota-se a forte queda na SCI na simetria A_1 que levanta a suspeita da presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend porém nem a seção de choque nem a autofase para $l = 0$ indicaram esse mínimo.

Na figura B.4 são apresentadas as seções de choque diferenciais calculadas nas aproximações estático-troca e estático-troca-polarização para energias selecionadas. As SCDs calculadas são comparadas a dados experimentais para o pentano e às SCDs calculadas obtidas para o n-pentanol. Encontra-se bastante similaridade entre as SCDs do pentano e do n-pentanol, tanto em magnitude quanto no comportamento oscilatório, apresentando maior diferença apenas na região de baixos ângulos em que as SCDs do n-pentanol divergem devido ao momento de dipolo da molécula. Da comparação entre as SCDs calculadas e experimentais, é encontrado, de forma geral, um excelente acordo. Para as energias maiores, especialmente 20 eV e 30 eV a grande diferença em magnitude entre dados teóricos e experimentais é devido aos cálculos levarem em conta apenas o canal elástico e nessas energias já haver perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos.

Na figura B.5 é mostrada a dependência em energia da seção de choque diferencial. São apresentadas SCDs para energias entre 5 eV e 10 eV, com o intuito de investigar o comportamento oscilatório da SCD na região da estrutura ressonante. Da figura, nota-

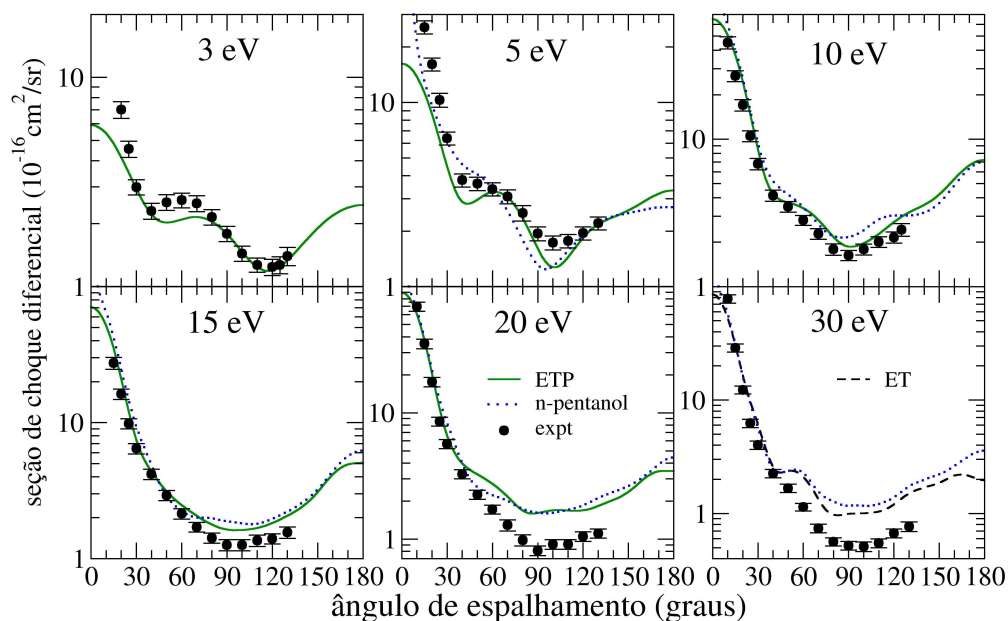


Figura B.4: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por pentano para energias entre 3,0 e 30 eV, nas aproximação ET e ETP. As SCDs calculadas são comparadas aos dados experimentais obtidos para a mesma molécula e aos dados calculados obtidos para o n-pentanol [53].

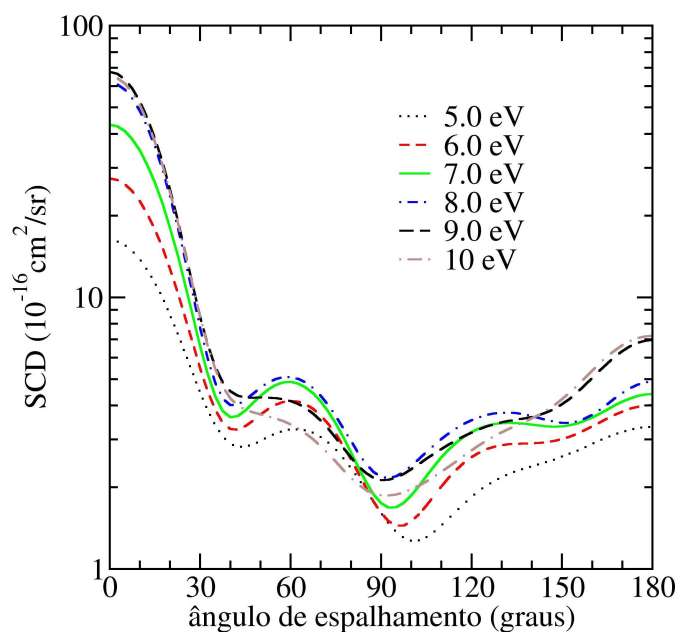


Figura B.5: Seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por pentano para energias entre 5 e 10 eV para observar a evolução do padrão de onda- f .

se que as SCDs apresentam três mínimos, que são característicos do padrão de onda- f . Percebe-se que esse padrão é mais pronunciado nas energias 8 eV e 9 eV, justamente as energias mais próximas do centro da estrutura ressonante, presente na ICS em 8,5 eV. O mesmo padrão de onda foi observado para o n-pentanol e para outros alcanos e alcoóis de cadeia aberta [53–58]. Ainda, esses três mínimos na SCDs na região da ressonância, indicam que a contribuição dominante na seção de choque, quando analisada em termos de ondas parciais, é da onda parcial associada ao número quântico de $l = 3$. A análise da SCI, nessa região em energia, corrobora o predomínio da onda parcial de $l = 3$, como pode ser visto pela figura B.6.

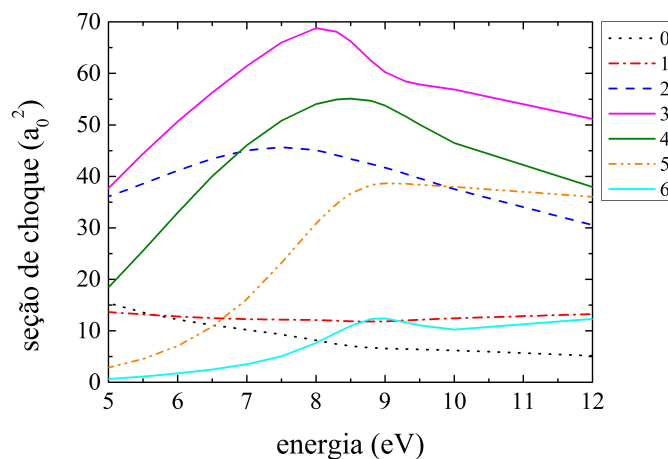


Figura B.6: Decomposição em ondas parciais da SCI para o espalhamento elástico de elétrons por pentano, na região energética da estrutura ressonante. Nota-se o predomínio da onda parcial de $l = 3$.

Os resultados apresentados para o espalhamento de elétrons por pentano fazem parte de uma colaboração teórico-experimental entre o presente grupo e o grupo experimental da Universidade de Fullerton, nos Estados Unidos. Os resultados calculados apresentam uma estrutura ressonante na SCI, em aproximadamente 8,5 eV, em excelente acordo com a estrutura presente na SCT. Da decomposição por representação irredutível foi mostrado que esta ressonância possui contribuições de todas as simetrias do grupo C_{2v} . Um dos objetivos deste trabalho foi comparar as seções de choque diferenciais teóricas e

experimentais do pentano e do seu álcool derivado, o n-pentanol, a fim de identificar a onda parcial predominante na região da ressonância. Desta comparação, notou-se que para ambas moléculas o padrão de onda dominante é o de onda- f , associado à onda parcial de $l = 3$.